Library

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

183. BAND HEFT 2 DEZEMBER 1938

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Z. physik. Chem. (A)

Inhalt.

Seite

Hellmuth Stamm und *Margot Goehring*, Die Kinetik der Dithionsäurespaltung. I. Teil: Der Einfluß von Neutralsalzen und von Säuren auf die Reaktionsgeschwindigkeit. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 10. 38) 89

Hellmuth Stamm und *Margot Goehring*, Die Kinetik der Dithionsäurespaltung. II. Teil: Vergleich der Zerfallsgeschwindigkeiten in D_2O und in H_2O. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 8. 10. 38) 113

Gerhart Jander und *Heinz Mesech*, Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd. 8. Mitteilung: Über Schwefeldioxydsolvate. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 10. 38) 121

J. R. Katz† und *J. Seiberlich*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XXX. Über die Spaltung der Verkleisterung in zwei Stadien; im ersten ändert sich das Röntgenspektrum, im zweiten quellen die Stärkekörner. (Ein Beitrag zur Kenntnis der sogenannten puffed cereals.) (Eingegangen am 27. 9. 38) 146

B. Sagortschew, Über das thermische Verhalten mancher für die analytische Praxis wichtiger Verbindungen. II. CaC_2O_4 und SrC_2O_4. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 10. 38) 153

Bücherschau.

Forschung und Prüfung 50 Jahre Physikalisch-Technische Reichsanstalt 162

O. J. van Nieuwenburg, W. Böttger, F. Pregl, A. S. Komarowsky und H. Schaffner, Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse 163

Jahrbuch des Deutschen Chemiewerkes 1939 164

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Ernst Cohen, W. A. T. Cohen und *de Meester*, Die akute Zinnpest. III. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 10. 38.)

Alfons Klemenc und *Gerhard Heinrich*, Glimmlichtelektrolyse. IX. Über die apolare Knallgasbildung als Folge der Entstehung metastabiler Wassermoleküle. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 10. 38.)

Gerhart Jander und *Heinz Mesech*, Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd. 9. Mitteilung: Über das elektrische Leitvermögen und die Dissoziation der in verflüssigtem Schwefeldioxyd gelösten Stoffe. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 10. 38.)

E. Gwinner und *R. Fricke*, Über die quantitative Erfassung von unregelmäßigen Gitterstörungen und Beimengungen von amorphem Material bei aktiven Stoffen. 34. Mitteilung von R. Fricke und Mitarbeitern über aktive Stoffe. (Eingegangen am 1. 11. 38.)

R. Fricke und *F. R. Meyer*, Über Wärmeinhalt und Gitterzustand von pyrophoraktivem Kupfer. 35. Mitteilung von R. Fricke und Mitarbeitern über aktive Stoffe. (Eingegangen am 1. 11. 38.)

Gerhart Jander und *Heinz Mesech*, Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd. 10. Mitteilung: Über Molekulargewichte und Assoziation der in flüssigem Schwefeldioxyd gelösten Stoffe. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 11. 38.)

Hellmuth Stamm und *Margot Goehring*, Die Kinetik der Dithionsäurespaltung. III. Teil: Der Lösungsmitteleinfluß. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 29. 10. 38.)

Die Kinetik der Dithionsäurespaltung.

I. Teil. Der Einfluß von Neutralsalzen und von Säuren auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Von

Hellmuth Stamm und **Margot Goehring**[1]).

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 10. 38.)

Es wird gezeigt, daß der Zerfall der Dithionsäure in Schwefelsäure und schweflige Säure durch Neutralsalzzusätze verlangsamt wird. Daraus und aus der Größe des Neutralsalzeffektes folgt, daß der gemessene Vorgang bei der Dithionsäurespaltung nicht, wie mehrere andere Autoren angenommen haben, eine Hydrolyse des Dithionations sein kann. Die Versuchsergebnisse, besonders der spezifische Elektrolyteffekt von Säuren, lassen sich am besten durch folgenden Reaktionsablauf einer Wasserstoffionenkatalyse deuten:

$H^+ + S_2O_6^{2-} \rightleftarrows HS_2O_6^-$ (vorgelagertes Gleichgewicht),
$H^+ + HS_2O_6^- \rightarrow H_2S_2O_6$ (gemessene Reaktion),
$H_2S_2O_6 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + SO_2$ (Umwandlung eines VAN 'T HOFFschen Zwischenstoffes).

Bei dem Zerfall der Dithionsäure in Schwefelsäure und schweflige Säure hat man es, wie YOST und POMEROY[2]), ISHIKAWA und HAGISAWA[3]) und später J. MEYER[4]) feststellten, mit einer durch H-Ionen katalysierten Reaktion zu tun[5]). Die nächstliegende Deutung des Mechanismus einer Wasserstoffionenkatalyse besteht bekanntlich darin, als wesentlichen Schritt der Katalyse die Bildung von Zwischenstoffen anzunehmen, die durch Anlagerung eines Protons an das Substratmolekül entstehen. Diese Vorstellung wird in ihren Grundzügen von allen Forschern geteilt, die sich mit der kinetischen Analyse von Säurekatalysen beschäftigt haben[6]). STAMM und ADOLF[7]) wiesen darauf hin, daß bei dem Zerfall der Dithionsäure sehr wahr-

[1]) D 3. [2]) D. M. YOST und R. POMEROY, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 703. [3]) F. ISHIKAWA und H. HAGISAWA, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. (I) **21** (1932) 484. [4]) J. MEYER, Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935) 337. [5]) Eine historische Übersicht über die reaktionskinetischen Untersuchungen am Dithionsäurezerfall findet sich bei H. STAMM und R. ADOLF (Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 726). [6]) W. FRANKENBURGER, Katalytische Umsetzungen in homogenen und enzymatischen Systemen. Leipzig 1937. [7]) H. STAMM und R. ADOLF, loc. cit.

scheinlich die Pseudoform der Säure als Zwischenprodukt auftritt. Bildungsweise, Stabilität und Zerfallsmodus dieses Zwischenstoffes kennenzulernen schien besonders interessant, da man es bei seiner Bildung offenbar mit der Umkehrung des Dissoziationsvorganges eines starken Elektrolyten zu tun hat, also einer Erscheinung, die geeignet ist, zum mindesten qualitative Rückschlüsse auf den wahren Dissoziationsgrad einer starken Säure zu gestatten. Bekanntlich gelingt die Ermittlung des wahren Dissoziationsgrades nur näherungsweise aus der Erkenntnis der Verdünnungswärmen[1]), der Leitfähigkeit[2]) oder dem DEBYE-FALKENHAGEN-Effekt[2]). Die Schwierigkeiten, hieraus den wahren Dissoziationsgrad zu bestimmen, sind um so größer, weil wir bisher keine genauere Theorie der konzentrierteren Lösungen besitzen. Die Anwendung optischer Methoden, wie Messung der Absorptionsspektren, refraktometrische Messungen, Untersuchungen des RAMAN-Effektes, scheinen für die Existenz undissoziierter Anteile in Lösungen starker Elektrolyte zu sprechen. Es erschien lohnend, einmal mit Hilfe einer noch nicht benutzten ganz anderen Methode, nämlich einer kinetischen Messung die Natur der Lösungen eines starken Elektrolyten zu betrachten. Darüber hinaus sollte man in dem Zerfall der Dithionsäure ein Beispiel für Wasserstoffionenkatalyse vor sich haben, das einen besonders guten Einblick in den Chemismus einer solchen homogenen Katalyse gewähren kann; denn der Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, der durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den im System vorhandenen Ionen bedingt ist, gibt einen Hinweis auf die an den betrachteten Teilreaktionen mitwirkenden Ionenarten.

Anordnung der Versuche.

Je 5 cm³ einer Dithionsäurelösung (abgemessen mit einer Feinpipette nach PONNDORF[3])) wurden in zugeschmolzenen Reagensgläsern, die vorher mit CO_2 gefüllt worden waren, im Thermostaten erhitzt und nach bestimmten Zeiten in Eiswasser abgekühlt. Nach dem Zertrümmern der Röhrchen unter $^1/_{50}$ norm. Jodlösung in einer gut schließenden Pulverflasche konnte dann das nicht durch SO_2 verbrauchte Jod mit $^1/_{100}$ norm. Thiosulfatlösung zurücktitriert werden. Der mittlere Fehler solcher Versuche dürfte etwa 1 bis 2% betragen;

[1]) W. NERNST, Z. Elektrochem. **33** (1927) 428. [2]) Literatur vgl. bei H. FALKENHAGEN, Elektrolyte. Leipzig 1932. [3]) W. PONNDORF, Z. analyt. Ch. **84** (1931) 297.

denn die Titration des SO_2 ist auf etwa 1% genau[1]), und ein weiterer Fehler kann dadurch entstehen, daß die Lösungen von schwefliger Säure bei längerem Erhitzen sich disproportionieren[2]) oder auch mit etwa noch vorhandenen Spuren von Luft sehr lebhaft reagieren. Dieser Fehler ist um so mehr in Betracht zu ziehen, je verdünnter die Lösungen sind, und je höher die Temperatur ist. Bei sehr verdünnten Dithionsäurelösungen bestimmten wir aus diesem Grunde nach der Oxydation des noch vorhandenen SO_2 mit Jodlösung das Gesamtsulfat nach dem Mikroverfahren von PREGL[3]). Der Fehler dieser Bestimmungen beträgt 3 bis 5% und ist hauptsächlich bedingt durch die Löslichkeit der sehr geringen $BaSO_4$-Mengen in dem nicht zu vermeidenden verhältnismäßig großen Flüssigkeitsvolumen.

Zur Herstellung der Dithionsäurelösungen verwandten wir reines, mehrfach umkristallisiertes $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$, das mit verdünnter Schwefelsäure umgesetzt wurde. Als Lösungsmittel diente doppelt destilliertes Wasser mit einer spezifischen Leitfähigkeit von $2-5 \cdot 10^{-6}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Das Wasser war durch Kochen luftfrei gemacht worden und wurde unter CO_2-Atmosphäre aufbewahrt. Die Konzentration der Lösungen bestimmten wir acidimetrisch und zur Kontrolle außerdem nach dem Verfahren von ISHIKAWA und HAGISAWA[4]). Die Konzentration der zugesetzten Dithionatlösung stellten wir durch Auswaage der nach dem Eindampfen und gelinden Glühen entstandenen Menge an Sulfat fest[5]). Die Konzentration der übrigen zugesetzten Salze wurde nach dem für das betreffende Anion üblichen Analysenverfahren bestimmt.

Richtung des Elektrolyteffektes.

YOST und POMEROY[6]) schließen aus ihren Versuchen, bei denen sie Dithionsäure in Gegenwart von 3·5 norm. HCl zersetzen, daß die bei der Dithionsäurespaltung gemessene Reaktion eine Hydrolyse des Dithionations sei im Sinne der Gleichung:

$$S_2O_6^{2-} + H_2O = SO_4^{2-} + H_2SO_3. \qquad (1)$$

Zu dem gleichen Schlusse kommt J. MEYER[7]) auf Grund der Ergebnisse

[1]) I. M. KOLTHOFF, Z. analyt. Ch. **60** (1921) 448. [2]) F. ISHIKAWA und H. HAGISAWA, loc. cit. [3]) F. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse. Berlin 1923. [4]) F. ISHIKAWA und H. HAGISAWA, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. (I) **21** (1932) 496. [5]) F. M. LITTERSCHEID und H. LÖWENHEIM, Chem.-Ztg. 48 (1924) 881. [6]) D. M. YOST und R. POMEROY, loc. cit. [7]) J. MEYER, loc. cit.

seiner ganz analogen Versuche in 0·5 bis 2 norm. *HCl*-Lösungen in Gegenwart von $BaCl_2$.

Die Richtigkeit dieser Auffassung läßt sich sehr einfach nachprüfen. Wird nämlich der gemessene Vorgang durch Gleichung (1) wiedergegeben, so ist zu erwarten, daß ein Zusatz von Neutralsalzen keinen oder nur einen sehr geringen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Nach der Gleichung von BRÖNSTED[1]) ist die Geschwindigkeit einer Reaktion zwischen zwei Stoffen A und B:

$$v = K_0 \cdot c_A \cdot c_B \cdot f_A \cdot f_B / f_X. \tag{2}$$

K_0 ist hierin die Geschwindigkeitskonstante, die man bei Abwesenheit von Ionen, also z. B. bei unendlicher Verdünnung, erhält. Der Faktor

$$f_A \cdot f_B / f_X = F, \tag{3}$$

der die Aktivitätskoeffizienten der reagierenden Stoffe, dividiert durch den Aktivitätskoeffizienten des Zwischenstoffes X, enthält, tritt als eine Korrektur der klassischen Geschwindigkeitsgleichung auf. Nach DEBYE und HÜCKEL[2]) ist der Aktivitätskoeffizient eines Ions zu berechnen aus der Gleichung:

$$\log f_i = \frac{-\varepsilon^2 z_i^2 \varkappa}{2 D_0 k T} \cdot 0{\cdot}4343. \tag{4}$$

Es bedeutet ε das Elementarquantum der Elektrizität, c_i die Konzentration des Ions, z_i seine Ladung, D_0 die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, k die BOLTZMANNsche Konstante, T die absolute Temperatur und

$$\frac{1}{\varkappa} = \sqrt{\frac{D_0 T}{2J}}\, 2{\cdot}81 \cdot 10^{-10} \text{ cm} \tag{5}$$

die Dicke der Ionenwolke. J bedeutet die Ionenstärke, wie sie LEWIS und RANDALL definieren[3]):

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2. \tag{6}$$

Setzt man den Ausdruck von DEBYE für die Aktivitätskoeffizienten in Gleichung (3) ein, und ersetzt man k und ε durch Zahlenwerte, so erhält man:

$$F = \frac{10^{-\alpha z_A^2 \sqrt{J}}\, 10^{-\alpha z_B^2 \sqrt{J}}}{10^{-\alpha z_X^2 \sqrt{J}}}, \tag{7}$$

wenn

$$\alpha = \frac{1{\cdot}815 \cdot 10^6}{(D_0 T)^{3/2}}. \tag{8}$$

---

[1]) J. N. BRÖNSTED, Z. physik. Chem. **102** (1922) 169. [2]) P. DEBYE und E. HÜCKEL, Physik. Z. **24** (1923) 185. [3]) G. N. LEWIS und M. RANDALL, Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen. Wien 1927. S. 322.

Zu dem gleichen Ausdruck kommt La Mer[1]) mit einem Ansatz von Debye für den speziellen Fall wässeriger Lösungen und einer Temperatur von 25° C. Beachtet man nun, daß $z_X = z_A + z_B$ sein muß[1]), und setzt man Gleichung (7) in Gleichung (2) ein, so erhält man:

$$v = K_0 \cdot c_A \cdot c_B \cdot 10^{2\alpha z_A z_B \sqrt{J}} \tag{9}$$

und für K, den Geschwindigkeitskoeffizienten bei endlicher Ionenstärke:

$$\log K = \log K_0 + 2\alpha z_A z_B \sqrt{J}. \tag{10}$$

Ein Ansteigen der Ionenstärke der Lösung ist hiernach ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die Ladung eines der Reaktionspartner z_A (oder z_B) $= 0$ ist, wie das bei einer Umsetzung nach Gleichung (1) anzunehmen wäre, die Geschwindigkeit steigt an, wenn z_A und z_B gleiche Vorzeichen haben, sie wird geringer, wenn z_A und z_B entgegengesetzte Vorzeichen haben. Goldfinger und v. Schweinitz[2]) schlossen aus den Versuchen von Yost und Pomeroy[3]), daß Neutralsalzzusätze ohne Einfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit der Dithionsäure seien. Diese Versuche sind aber für das Erkennen des Elektrolyteffektes nicht geeignet, da sie in relativ konzentrierten Lösungen (etwa 4 norm. *HCl*) ausgeführt wurden. Kleine Salzzusätze verändern dann die Ionenstärke kaum, außerdem sind bei so hohen Konzentrationen die Aktivitätskoeffizienten nicht einmal größenordnungsmäßig nach dem Ansatz von Debye zu berechnen. Wir maßen daher die Zerfallsgeschwindigkeit einer reinen Dithionsäurelösung und verglichen sie mit der Zersetzungsgeschwindigkeit bei Gegenwart von verschiedenen „Neutralsalzen" in geeigneter Konzentration.

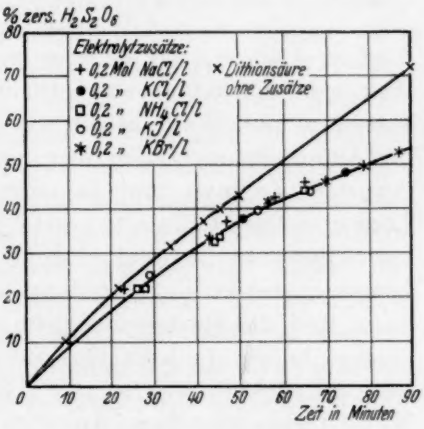

Fig. 1. Einfluß von Neutralsalzen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Dithionsäure. $T = 373{\cdot}2°$ K. Anfangskonzentration an $H_2S_2O_6$: 0·1992 Mol/l.

Aus Fig. 1 geht hervor, daß die Reaktion einen starken negativen Salzeffekt zeigt. Diese Erscheinung deutet auf eine Reaktion zwischen

[1]) V. K. La Mer, Chem. Rev. **10** (1932) 179. [2]) P. Goldfinger und H. D. Graf v. Schweinitz, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 117. [3]) D. M. Yost und R. Pomeroy, loc. cit.

entgegengesetzt geladenen Ionen oder doch auf ein der gemessenen Reaktion vorgelagertes Gleichgewicht, an dem entgegengesetzt geladene Ionen beteiligt sind, hin. Der Salzeffekt zeigt, daß es sich bei der gemessenen Reaktion nicht um eine Hydrolyse des Dithionations handelt, wie sie YOST und POMEROY[1]), GOLDFINGER und v. SCHWEINITZ[2]) und J. MEYER[3]) annehmen.

Der Verlauf der Reaktion in konzentrierten Salzlösungen.

Versucht man festzustellen, ob die Reaktionsgeschwindigkeit der Dithionationen- und der Wasserstoffionenkonzentration proportional ist, also etwa der Gleichung

$$v = K \cdot c_{H^+} \cdot c_{S_2O_6^{2-}} \tag{11}$$

folgt, so stößt man auf die Schwierigkeit, daß man für eine bestimmte Anfangskonzentration an Dithionsäure für die Geschwindigkeitskonstante zwar Werte erhält, die gut übereinstimmen, beim Ändern der Anfangskonzentration aber andere Konstanten. Dies ist auch zu erwarten, da man dann ja auch gleichzeitig die Ionenstärke der Lösung verändert. Tabelle 1 und 2 zeigen diese Erscheinung. Hier und im folgenden ist die Geschwindigkeitskonstante K nach Gleichung (11) berechnet worden. c_{H^+} ist dabei so bestimmt, daß wir die Dithionsäure und die entstehende Schwefelsäure als völlig dissoziiert angesehen haben, die schweflige Säure dagegen als völlig undissoziiert bzw. anhydrisiert, was bei 100° C wohl deshalb erlaubt ist, weil schon bei 50° C schweflige Säure dem HENRYschen Gesetz folgt[4]). D. h. also: Im Verlauf der Umsetzung bleiben H-Ionenkonzentration und Ionenstärke konstant.

Tabelle 1. Zerfallsgeschwindigkeit einer Lösung von 0·07784 Mol $H_2S_2O_6$ im Liter bei $T = 373{\cdot}2°$ K.

Zeit min	Je 5 cm³ verbr. $^1/_{100}$ norm. J cm³	$c_{S_2O_6^{2-}} - c_{SO_2}$	$\log \frac{c_{S_2O_6^{2-}}}{c_{S_2O_6^{2-}} - c_{SO_2}}$	K
13·4	5·90	0·07194	0·03423	0·0378
26·3	11·35	0·06649	0·06844	0·0385
33·8	14·00	0·06384	0·08600	0·0377
57·1	22·24	0·05560	0·14613	0·0379
66·4	25·30	0·05254	0·17071	0·0379

[1]) D. M. YOST und R. POMEROY, loc. cit. [2]) P. GOLDFINGER und H. D. Graf v. SCHWEINITZ, loc. cit. [3]) J. MEYER, loc. cit. [4]) J. LINDNER, Mh. Chem. **33** (1912) 613.

Tabelle 2. Zerfallsgeschwindigkeit einer Lösung von 0·2820 Mol $H_2S_2O_6$ im Liter bei $T = 373{\cdot}2°$ K.

Zeit min	Je 5 cm³ verbr. $^1/_{100}$ norm. J cm³	$c_{S_2O_6^{2-}} - c_{SO_2}$	$\log \frac{c_{S_2O_6^{2-}}}{c_{S_2O_6^{2-}} - c_{SO_2}}$	K
11·0	42·8	0·2392	0·0715	0·0265
21·5	79·1	0·2029	0·1430	0·0271
30·2	105·4	0·1766	0·2033	0·0274
36·2	118·9	0·1631	0·2378	0·0268
45·0	142·1	0·1399	0·3044	0·0276

Um die Ordnung der Reaktion einwandfrei feststellen zu können, verwendeten wir als Lösungsmittel eine 2 mol. *NaCl*-Lösung, also eine Lösung von hohem Fremdionengehalt. In einer solchen Lösung bleibt die Ionenstärke hinreichend konstant[1]), auch wenn man die Anfangskonzentration an Dithionsäure — natürlich in mäßigen Grenzen — verändert. Dann sind auch die Aktivitätskoeffizienten der reagierenden Ionen nur wenig von der Konzentration an Dithionsäure abhängig[2]). Nach Gleichung (2) sollte man daher erwarten, daß auch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beim Ändern der Konzentration an Dithionsäure nur wenig schwankt. Tabelle 3 zeigt, daß die so gefundenen Konstanten tatsächlich sehr gut übereinstimmen. Dabei ist es gleichgültig, ob man nur die Konzentration an Dithionation, oder ob man die Konzentration der Dithionsäure verändert.

Tabelle 3. Die Zerfallsgeschwindigkeit der Dithionsäure in 2 mol. *NaCl*-Lösung bei $T = 373{\cdot}2°$ K.

Anfangskonzentration an $H_2S_2O_6$ Mol/l	$Na_2S_2O_6$-Zusatz Mol/l	K (Mittelwert)	Zahl der Einzelbestimmungen
0·06045		0·0131 ± 0·0002	5
0·08620		0·0139 ± 0·0001	4
0·10080		0·0132 ± 0·0002	4
0·14100		0·0143 ± 0·0001	5
0·20150		0·0132 ± 0·0002	3
0·08620	0·01248	0·0148 ± 0·0001	4
0·08620	0·06973	0·0142 ± 0·0001	5

[1]) J. N. Brönsted, Z. physik. Chem. **115** (1925) 337. [2]) In diesem Zusammenhang vgl. auch E. Darmois, J. Physique Radium (7) 8 (1938) 71. Chem. Zbl. **1938** (II), 481.

Die Konstanz der K-Werte in Tabelle 3 zeigt an, daß die gemessene Reaktion eine bimolekulare sein dürfte, dagegen nicht eine trimolekulare im Sinne der Gleichung

$$H^+ + H^+ + S_2O_6^{2-} \rightarrow H_2S_2O_6, \qquad (12)$$

da in diesem Falle die Reaktionsgeschwindigkeit dem Quadrat der H-Ionenkonzentration proportional sein müßte.

Größe des Elektrolyteffektes.

Reaktionen, die wie die Dithionsäurespaltung einen negativen Salzeffekt zeigen, sind im Gegensatz zu Reaktionen mit positivem Salzeffekt bisher nicht oft untersucht worden. Brönsted[1]) fand seine Theorie für diese Art von Reaktionen bei der Bildung des Hydroxopentammin-cobaltibromids aus OH-Ionen und dem entsprechenden Bromosalz bestätigt. Da diese Reaktion aber sehr schnell verläuft, sind seine Messungen nicht sehr genau. Kiss[2]) und Sasaki[3]) untersuchten die Reaktion zwischen Ferri- und Jodionen, die aber besonders kompliziert wird durch das Auftreten sekundärer Salzeffekte. Warner und Stitt[4]) fanden negative Salzeffekte bei der Umsetzung zwischen Ammonium- und Cyanationen. Da die Oxydation des Bromwasserstoffes durch Wasserstoffperoxyd, die ebenfalls einen negativen Salzeffekt zeigt[5]), in ihrem Mechanismus zu undurchsichtig ist, und da die Untersuchung der Reaktion zwischen Ferri- und Thiosulfationen[6]) sowie die der katalytischen Reduktion von Persulfat[7]) dadurch erschwert wird, daß sich im Gegensatz zur Dithionsäurespaltung die Ionenstärke im Verlaufe der Reaktion ändert, erschien es auch für die Erweiterung der Kenntnis von den Reaktionen mit negativem Salzeffekt wichtig, den Salzeffekt der Dithionsäurespaltung quantitativ zu untersuchen. Außerdem sollten sich weitere Einblicke in den Mechanismus der Reaktion aus der Größe der Salzeffekte ergeben.

Nach Gleichung (10) müßte die Größe des Neutralsalzeinflusses abhängig sein von der Ladung der an der Reaktion beteiligten Ionen.

---

[1]) J. N. Brönsted und R. Livingston, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 435. [2]) Á. v. Kiss, Z. anorg. allg. Chem. **191** (1930) 289; **198** (1931) 102; **206** (1932) 196. [3]) N. Sasaki, Z. anorg. allg. Chem. **137** (1924) 181, 291. [4]) J. C. Warner und F. B. Stitt, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 4807. [5]) R. S. Livingston, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 53. [6]) J. Holluta und A. Martini, Z. anorg. allg. Chem. **140** (1924) 206; **141** (1924) 23; **144** (1925) 321. [7]) D. M. Yost, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 374. G. Scatchard, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 52. A. O. Dekker, H. A. Lévy und D. M. Yost, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 2129.

Der Wert für α (siehe Gleichung (8)) berechnet sich für $T = 373{\cdot}2°$ K, wenn man für D_0 die Dielektrizitätskonstante des Wassers bei dieser Temperatur einsetzt, zu $\alpha = 0{\cdot}602$. Wenn zwei entgegengesetzt geladene einwertige Ionen an der Reaktion beteiligt sind, gilt also:

$$\log K = \log K_0 - 1{\cdot}204\sqrt{J}. \qquad (13)$$

D. h. es sollte sich bei einer Erhöhung von $\sqrt{J}$ um 0·1 der Wert von $\log K$ um 0·1204 erniedrigen. Bei der Beteiligung von einem zweiwertigen und einem einwertigen Ion an der Reaktion sollte dieser Einfluß doppelt so groß sein.

Tabelle 4. Neutralsalzeinfluß verschiedener Chloride.
Anfangskonzentration an $H_2S_2O_6$: 0·0862 Mol/l. $T = 373{\cdot}2°$ K.

Zugesetzter Elektrolyt	Dessen Konz. Mol/l	$\sqrt{J}$	K (Mittelwert)	Einzelbest.	$-\log K$
LiCl	0·2210	0·693	0·0337 ± 0·0007	5	1·472
LiCl	0·4420	0·837	0·0296 ± 0·0006	3	1·529
LiCl	0·6630	0·960	0·0275 ± 0·0006	3	1·561
NaCl	0·0503	0·556	0·0345 ± 0·0002	5	1·462
NaCl	0·0990	0·598	0·0310 ± 0·0004	5	1·509
NaCl	0·1094	0·606	0·0311 ± 0·0003	4	1·507
NaCl	0·1758	0·659	0·0267 ± 0·0004	4	1·573
KCl	0·0514	0·556	0·0331 ± 0·0018	3	1·480
KCl	0·1785	0·661	0·0266 ± 0·0001	3	1·575
KCl	0·3391	0·773	0·0212 ± 0·0004	4	1·674
KCl	0·3581	0·785	0·0205 ± 0·0001	4	1·688
NH_4Cl	0·0517	0·556	0·0306 ± 0·0003	4	1·514
NH_4Cl	0·1013	0·600	0·0292 ± 0·0006	4	1·535
NH_4Cl	0·2042	0·680	0·0255 ± 0·0009	4	1·593
$MgCl_2$	0·03409	0·600	0·0304 ± 0·0004	5	1·517
$MgCl_2$	0·06817	0·680	0·0256 ± 0·0006	5	1·592
$MgCl_2$	0·10230	0·751	0·0233 ± 0·0002	4	1·633
$MgCl_2$	0·13640	0·817	0·0228 ± 0·0003	4	1·642
$CoCl_2$	0·00774	0·530	0·0364 ± 0·0003	5	1·439
$CoCl_2$	0·03094	0·592	0·0323 ± 0·0004	5	1·491
$CoCl_2$	0·07735	0·693	0·0272 ± 0·0005	4	1·565
$LaCl_3$	0·00824	0·555	0·0342 ± 0·0009	4	1·466
$LaCl_3$	0·01483	0·590	0·0330 ± 0·0003	4	1·482
$LaCl_3$	0·02060	0·618	0·0322 ± 0·0004	4	1·492

Tabelle 4 zeigt den Neutralsalzeinfluß verschiedener Chloride bei verschiedenen Ionenstärken. In Fig. 2 sind diese gemessenen Werte mit den nach dem Ansatz von DEBYE für eine Reaktion zwischen

zwei einwertigen Ionen berechneten Werten verglichen. Die berechneten Werte sind hierbei durch die ausgezogene Kurve dargestellt. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Da bei der Berechnung Ionenradien nicht berücksichtigt wurden, wird der Einfluß bei höheren Ionenstärken geringer, als sich nach dem Grenzgesetz von DEBYE-HÜCKEL voraussehen läßt. Dies tritt besonders in Erscheinung bei den 2-1-wertigen und den 3-1-wertigen Salzen. Die Kurve zeigt somit das übliche Bild, das man erhält, wenn man gemessene Aktivitätskoeffizienten mit den nach DEBYE berechneten vergleicht. Eine größere Abweichung von den berechneten Werten zeigt lediglich Lithiumchlorid. Vielleicht ist dies, wie auch der spezifische Einfluß der einzelnen Salze bei größeren Ionenstärken dadurch zu erklären,

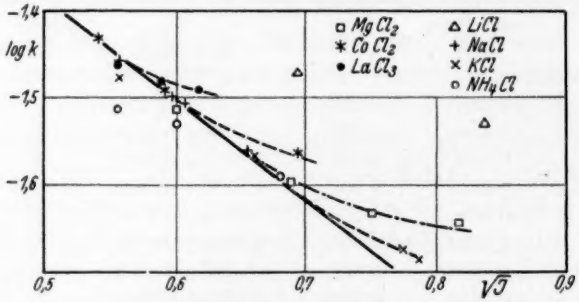

Fig. 2. Neutralsalzeinfluß verschiedener Chloride. Anfangskonzentration an Dithionsäure: 0·0862 Mol/l. $T = 373{\cdot}2°$ K.

daß manche Elektrolyte ein Anwachsen, andere eine Abnahme der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels bewirken. Nach der Auffassung von ÅKERLÖF[1]) ist

$$D = D_0 - \sum c_i \delta_i. \tag{14}$$

Der Zahlenfaktor δ soll für *LiCl* etwa dreimal so groß sein wie für *KCl* oder *NaCl*. Bei einer Reaktion zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen würde eine Erniedrigung der Dielektrizitätskonstanten aber eine Geschwindigkeitserhöhung verursachen. So lange es keine Methoden gibt, die Dielektrizitätskonstante in solch stark leitenden Lösungen zu messen, ist man bei der Erklärung der spezifischen Salzeffekte auf Vermutungen angewiesen.

Ein Zusatz von $BaCl_2$ hat etwa den gleichen Einfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit der Dithionsäure wie die übrigen Chloride.

[1]) G. ÅKERLÖF, J. physic. Chem. **30** (1926) 1585.

Insbesondere wirkt er dadurch, daß die entstehende Schwefelsäure aus dem System entfernt wird und als $BaSO_4$ ausfällt, nicht beschleunigend auf die Zerfallsgeschwindigkeit. Wie Tabelle 5 zeigt, ist die reaktionshemmende Wirkung eines $BaCl_2$-Zusatzes eher größer als die eines $MgCl_2$-Zusatzes. Dabei ist natürlich zu beachten, daß man hier keine Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten vergleichen kann, da sich ja die Ionenstärke der Lösung im Verlaufe der Reaktion durch das Ausfallen des $BaSO_4$ ändert. Die mit Bariumchlorid erhaltenen Konstanten sind daher mit einem etwas größeren Fehler behaftet als die mit $MgCl_2$ erhaltenen, die Mittelwerte aus mehreren Einzelmessungen sind.

Tabelle 5. Einfluß eines $BaCl_2$-Zusatzes auf die Zerfallsgeschwindigkeit der Dithionsäure bei $T = 373{\cdot}2°$ K. Anfangskonzentration an Dithionsäure: 0·0862 Mol/l. $BaCl_2$-Zusatz: 0·1073 Mol/l.

Zeit min	Zerfallene Dithionsäure Mol/l	K	$\sqrt{J}$	$-\log K$	$-\log K$ bei einem $MgCl_2$-Zusatz bei ders. $\sqrt{J}$
12·5	0·0045	0·0249	0·747	1·604	1·630
24·5	0·0075	0·0215	0·737	1·668	1·640
29·0	0·0086	0·0210	0·733	1·678	1·640
33·6	0·0106	0·0226	0·726	1·646	1·630
41·8	0·0128	0·0220	0·718	1·658	1·625
56·0	0·0159	0·0211	0·708	1·676	1·613
60·8	0·0172	0·0212	0·704	1·674	1·612
73·7	0·0210	0·0219	0·689	1·660	1·600[1])

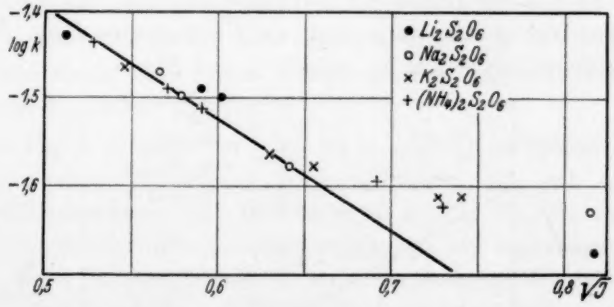

Fig. 3. Neutralsalzwirkung verschiedener Dithionate. Anfangskonzentration an $H_2S_2O_6$: 0·0862 Mol/l. $T = 373{\cdot}2°$ K.

[1]) Die Werte von $-\log K$ bei einem Zusatz von $MgCl_2$ ermittelten wir aus den Werten der Tabelle 4 durch graphische Interpolation.

Der Einfluß von Dithionatzusätzen auf die Zerfallsgeschwindigkeit der Dithionsäure — Tabelle 6 — läßt sich, wie Fig. 3 zeigt, ebenso wie die Neutralsalzwirkung der Chloride durch Gleichung (13) gut beschreiben. Die berechneten Werte sind in Fig. 3 durch die ausgezogene Kurve dargestellt.

Tabelle 6. Neutralsalzeinfluß verschiedener Dithionate. Anfangskonzentration an Dithionsäure: 0·0862 Mol/l. $T = 373{\cdot}2°$ K.

Zugesetzter Elektrolyt	Dessen Konz. Mol/l	$\sqrt{J}$	K (Mittelwert)	Einzelbest.	$-\log K$
$Li_2S_2O_6$	0·00095	0·512	0·0368 ± 0·0006	5	1·434
$Li_2S_2O_6$	0·0295	0·589	0·0326 ± 0·0006	6	1·487
$Li_2S_2O_6$	0·0341	0·601	0·0318 ± 0·0002	6	1·498
$Li_2S_2O_6$	0·1372	0·818	0·0212 ± 0·0003	5	1·674
$Na_2S_2O_6$	0·0203	0·565	0·0338 ± 0·0010	4	1·471
$Na_2S_2O_6$	0·0511	0·641	0·0264 ± 0·0010	4	1·578
$Na_2S_2O_6$	0·1365	0·816	0·0248 ± 0·0004	3	1·606
$K_2S_2O_6$	0·0104	0·539	0·0339 ± 0·0007	5	1·470
$K_2S_2O_6$	0·0452	0·628	0·0270 ± 0·0002	5	1·569
$K_2S_2O_6$	0·0568	0·655	0·0268 ± 0·0006	6	1·572
$K_2S_2O_6$	0·0898	0·727	0·0244 ± 0·0001	5	1·613
$K_2S_2O_6$	0·0966	0·740	0·0245 ± 0·0007	6	1·611
$(NH_4)_2S_2O_6$	0·00640	0·527	0·0359 ± 0·0005	6	1·445
$(NH_4)_2S_2O_6$	0·0220	0·570	0·0323 ± 0·0011	5	1·491
$(NH_4)_2S_2O_6$	0·0297	0·590	0·0310 ± 0·0007	6	1·509
$(NH_4)_2S_2O_6$	0·0740	0·693	0·0256 ± 0·0002	5	1·592
$(NH_4)_2S_2O_6$	0·0915	0·730	0·0239 ± 0·0006	3	1·622

Größere Abweichungen von den aus Gleichung (13) sich ergebenden Werten treten auf, wenn man als Neutralsalze KBr, NH_4ClO_4 oder Alkalimethionate wählt: Tabelle 7 und Fig. 4.

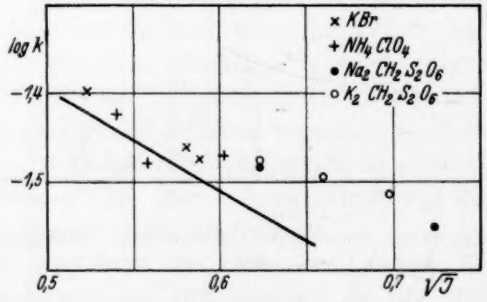

Fig. 4. Neutralsalzwirkung von Alkalimethionaten, Kaliumbromid und Ammoniumperchlorat. Anfangskonzentration an $H_2S_2O_6$: 0·0862 Mol/l. $T = 373{\cdot}2°$ K.

Tabelle 7.

Neutralsalzwirkung von Alkalimethionaten, KBr und NH_4ClO_4.

Anfangskonzentration an $H_2S_2O_6$: 0·0862 Mol/l. $T = 373{\cdot}2°$ K.

Zugesetzter Elektrolyt	Dessen Konz. Mol/l	$\sqrt{J}$	K (Mittelwert)	Einzelbest.	$-\log K$
$Na_2CH_2S_2O_6$	0·04383	0·624	0·0329 ± 0·0005	4	1·483
$Na_2CH_2S_2O_6$	0·08766	0·722	0·0280 ± 0·0006	5	1·553
$Na_2CH_2S_2O_6$	0·17532	0·885	0·0240 ± 0·0003	5	1·620
$K_2CH_2S_2O_6$[1])	0·03070	0·626	0·0335 ± 0·0003	4	1·475
$K_2CH_2S_2O_6$[1])	0·04605	0·662	0·0323 ± 0·0002	4	1·491
$K_2CH_2S_2O_6$[1])	0·06140	0·696	0·0305 ± 0·0005	4	1·516
KBr	0·01633	0·524	0·0401 ± 0·0007	4	1·397
KBr	0·07679	0·579	0·0345 ± 0·0003	4	1·462
KBr	0·08604	0·587	0·0336 ± 0·0005	5	1·474
NH_4ClO_4	0·0344	0·541	0·0375 ± 0·0011	4	1·426
NH_4ClO_4	0·0587	0·564	0·0345 ± 0·0004	4	1·482
NH_4ClO_4	0·1037	0·602	0·0330 ± 0·0007	6	1·470

Eine mögliche Erklärung dieser Abweichung bietet wiederum die Theorie von Åkerlöf[2]). Nach diesen Anschauungen ist nämlich anzunehmen, daß KBr eine sehr viel größere Abnahme der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bewirkt als KCl. Im übrigen sei noch darauf hingewiesen, daß die Abweichungen, die in diesen und den vorher besprochenen Fällen auftreten, sämtlich der Größe und Richtung nach so liegen, wie es im allgemeinen bei einer Nachprüfung des für unendlich verdünnte Lösungen streng gültigen Grenzgesetzes von Debye an Lösungen endlicher Konzentration üblich ist[3]).

Eine erheblich andere Neutralsalzwirkung, als sie die bisher besprochenen Elektrolyte zeigen, erhält man bei einem Zusatz von verschiedenen Sulfaten: Tabelle 8.

Aus Fig. 5 geht hervor, daß zwar Li_2SO_4- und $MgSO_4$-Zusätze die Reaktionsgeschwindigkeit so beeinflussen, wie sich nach Gleichung (13) berechnen läßt, daß dagegen K_2SO_4, Na_2SO_4 und $MnSO_4$ die Zerfallsgeschwindigkeit stärker verzögern. Der reaktionshemmende Einfluß dieser Sulfate ist um so bemerkenswerter, da, wie wir festgestellt haben, das bei der Dithionsäurespaltung entstehende SO_4^{2-}

[1]) Die Anfangskonzentration an $H_2S_2O_6$ war bei diesen Versuchen nicht 0·0862 Mol/l, sondern 0·1000 Mol/l. In Fig. 4 müßte die für diese Versuche berechnete Kurve also etwas höher liegen. [2]) G. Åkerlöf, loc. cit. [3]) H. Falkenhagen, Elektrolyte. Leipzig 1932. S. 129, 133.

Tabelle 8. Neutralsalzeinfluß verschiedener Sulfate.

Anfangskonzentration an $H_2S_2O_6$: 0·0862 Mol/l. $T = 373{\cdot}2°$ K.

Zugesetzter Elektrolyt	Dessen Konz. Mol/l	$\sqrt{J}$	K (Mittelwert)	Einzelbest.	$-\log K$
Li_2SO_4	0·00390	0·520	0·0400 ± 0·0008	4	1·398
Li_2SO_4	0·0299	0·590	0·0261 ± 0·0013	2	1·523
Li_2SO_4	0·1235	0·793	0·0166 ± 0·0018	4	1·780
Na_2SO_4	0·00631	0·527	0·0345 ± 0·0003	3	1·462
Na_2SO_4	0·0202	0·565	0·0302 ± 0·0004	5	1·520
Na_2SO_4	0·0430	0·623	0·0208 ± 0·0005	3	1·682
K_2SO_4	0·0206	0·567	0·0291 ± 0·0002	5	1·536
K_2SO_4	0·0255	0·579	0·0270 ± 0·0001	6	1·569
K_2SO_4	0·0603	0·663	0·0174 ± 0·0000	3	1·759
$(NH_4)_2SO_4$	0·02886	0·587	0·0237 ± 0·0008	4	1·625
$(NH_4)_2SO_4$	0·04679	0·631	0·0225 ± 0·0003	4	1·648
$MgSO_4$	0·04776	0·670	0·0248 ± 0·0003	2	1·607
$MgSO_4$	0·07035	0·735	0·0199 ± 0·0003	4	1·701
$MgSO_4$	0·1287	0·880	0·0106 ± 0·0001	4	1·975
$MgSO_4$	0·1943	1·034	0·0054 ± 0·0002	3	2·265
$MnSO_4$	0·00887	0·542	0·0275 ± 0·0003	4	1·561
$MnSO_4$	0·01594	0·568	0·0265 ± 0·0004	4	1·577
$MnSO_4$	0·06975	0·733	0·0112 ± 0·0001	2	1·951

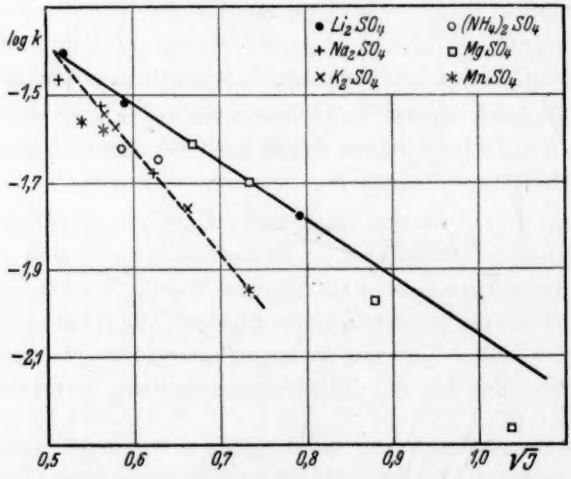

Fig. 5. Neutralsalzwirkung verschiedener Sulfate. Anfangskonzentration an Dithionsäure: 0·0862 Mol/l. $T = 373{\cdot}2°$ K.

nicht reaktionsverzögernd wirkt (Tabelle 1 und 2), und da man auch keine Reaktionsbeschleunigung bemerkt, wenn das aus der Spaltung stammende Sulfat aus dem System entfernt wird (Tabelle 5). Auch der Einfluß von Schwefelsäurezusätzen ist ein völlig anderer (Tabelle 12). Übrigens ist die von uns beobachtete spezielle Neutralsalzwirkung der Sulfate in Übereinstimmung mit den Ansichten von ÅKERLÖF[1]), wonach Natrium- und Kaliumsulfat die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels erhöhen, Lithiumsulfat und Schwefelsäure sie dagegen in etwa dem gleichen Maße wie *KCl* erniedrigen sollten.

Um zu sehen, ob sich mit der Anfangskonzentration an Dithionsäure die relative Größe des Elektrolyteffektes ändert, maßen wir die Zerfallsgeschwindigkeit der Dithionsäure bei einer Anfangskonzentration von 0·0431 Mol/l in Gegenwart von Neutralsalzen: Tabelle 9.

Tabelle 9. Einfluß verschiedener Elektrolyte auf die Zerfallsgeschwindigkeit der Dithionsäure bei einer Anfangskonzentration an $H_2S_2O_6$ von 0·0431 Mol/l. $T = 373{\cdot}2°$ K.

Zugesetzter Elektrolyt	Dessen Konz. Mol/l	$\sqrt{J}$	K (Mittelwert)	Einzelbest.	$-\log K$
$Na_2S_2O_6$	0·0113	0·404	0·0422 ± 0·0015	4	1·375
$Na_2S_2O_6$	0·0255	0·454	0·0397 ± 0·0003	4	1·401
$Na_2S_2O_6$	0·05189	0·533	0·0323 ± 0·0009	4	1·491
$Na_2S_2O_6$	0·0549	0·542	0·0270 ± 0·0003	6	1·569
$NaCl$	0·1000	0·479	0·0333 ± 0·0009	3	1·478
$NaCl$	0·1740	0·550	0·0292 ± 0·0010	4	1·535
$NaCl$	0·3864	0·715	0·0215 ± 0·0017	4	1·668
K_2SO_4	0·01561	0·420	0·0342 ± 0·0009	5	1·466
K_2SO_4	0·01927	0·432	0·0327 ± 0·0003	5	1·485

Aus Fig. 6 geht hervor, daß die relative Größe des Salzeffektes die gleiche ist wie bei einer Anfangskonzentration von 0·0862 Mol $H_2S_2O_6$/l (Fig. 2, 3 und 5).

Aus den besprochenen Neutralsalzwirkungen folgt, daß es sich bei der gemessenen Reaktion nicht um die Ionenreaktion:

$$H^+ + S_2O_6^{2-} \rightarrow HS_2O_6^- \quad (14)$$

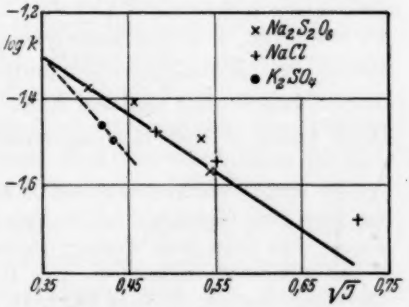

Fig. 6. Neutralsalzwirkung verschiedener Elektrolyte. Anfangskonzentration an $H_2S_2O_6$: 0·0431 Mol/l. $T = 373{\cdot}2°$ K.

[1]) G. ÅKERLÖF, loc. cit.

handeln kann, da in diesem Falle der Einfluß der Neutralsalze etwa doppelt so groß sein müßte (vgl. S. 97). Die Größe des Elektrolyteffektes deutet vielmehr auf eine Reaktion:

$$H^+ + HS_2O_6^- \rightarrow H_2S_2O_6 \tag{15}$$

hin, der dann das Gleichgewicht:

$$H^+ + S_2O_6^{2-} \rightleftarrows HS_2O_6^- \tag{16}$$

vorgelagert sein müßte. Mit der Größe des Elektrolyteffektes wäre weiter noch die Reaktion:

$$(H^+)(S_2O_6^{2-}) \rightarrow [HS_2O_6]^- \tag{17}$$

vereinbar, der wiederum das Gleichgewicht (16) vorgelagert wäre. Bei dieser Reaktion (17) hätte man es mit der Umlagerung der Aciform in die Pseudoform der Säure zu tun[1]). Auch das bei Reaktion (15) entstehende Zwischenprodukt könnte recht gut mit der Pseudoform der Säure identisch sein, die ja bekanntlich auch von STAMM und ADOLF[2]) als Zwischenstoff der Dithionsäurespaltung angesehen wurde. In jedem Falle ist dieser Zwischenstoff als ein Stoßkomplex im Sinne von BRÖNSTED[3]) oder als ein VAN 'T HOFFscher Zwischenstoff im Sinne von SKRABAL[4]) anzusehen, d. h. also als ein sehr kurzlebiges Zwischenprodukt, das sich nicht bis zum Erreichen einer Gleichgewichtskonzentration ånreichert, sondern unmeßbar rasch zerfällt. Die Notwendigkeit, ein solch kurzlebiges Zwischenprodukt anzunehmen, folgt aus den Versuchen von YOST und POMEROY[5]).

Nach einer Überlegung von SKRABAL[6]) sollte bei einer über einen Gleichgewichtszwischenstoff nach BJERRUM[7]) oder einen ARRHENIUSschen Zwischenstoff[8]) verlaufenden Katalyse die Katalysengeschwindigkeit bei einer extremen Steigerung der Katalysatorkonzentration unabhängig von dieser werden. Oder es ist doch wenigstens zu erwarten, daß die Katalysengeschwindigkeit geringer als proportional der Katalysatorkonzentration wird. Diese Überlegung ist darauf begründet, daß bei hoher Katalysatorkonzentration das Substrat völlig in den Gleichgewichtszwischenstoff einbezogen wird.

---

[1]) Diskutieren könnte man auch eine analoge Umlagerung von $(2\,H^+)(S_2O_6^{2-})$, der dann zwei Gleichgewichte im Sinne der Gleichungen (16) und (15) vorgelagert wären. Die Ergebnisse unserer folgenden Mitteilung machen diesen Reaktionsablauf weniger wahrscheinlich. [2]) H. STAMM und R. ADOLF, loc. cit. [3]) J. N. BRÖNSTED, loc. cit. [4]) A. SKRABAL, Mh. Chem. **51** (1929) 93. [5]) D. M. YOST und R. POMEROY, loc. cit. [6]) A. SKRABAL, Z. Elektrochem. **33** (1927) 322. [7]) N. BJERRUM, Z. physik. Chem. **108** (1924) 82; **118** (1925) 251. [8]) A. SKRABAL, loc. cit.

YOST und POMEROY[1]) stellten nun fest, daß die Zerfallsgeschwindigkeit der Dithionsäure der Konzentration an H^+ proportional ist, so lange $[H^+]$ einen gewissen Wert nicht überschreitet, oberhalb dieses Wertes aber schneller steigt als $[H^+]$. Läge ein ARRHENIUSscher Zwischenstoff vor, so müßte die Geschwindigkeit langsamer steigen als proportional $[H^+]$; um einen ARRHENIUSschen Zwischenstoff kann es sich also in unserem Fall nicht handeln.

Wir haben demnach anzunehmen, daß die Folgereaktion von (15):

$$H_2S_2O_6 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + SO_2 \tag{18}$$

bzw. die Folgereaktion von (17):

$$HS_2O_6^- \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + SO_2 \tag{19}$$

unmeßbar rasch verläuft. Es ist dabei nach BRÖNSTED[2]) und LA MER[3]) anzunehmen, daß die Moleküle nach dem Zusammenstoß eine Reihe von Zwischenzuständen durchlaufen, die sich in ihrem Energieinhalt nur wenig voneinander unterscheiden. Da diese intermediären Komplexe miteinander im Gleichgewicht sind, ist nur der instabilste oder kritische Komplex für die Reaktion von Bedeutung.

Nimmt man folgenden Reaktionsmechanismus an:

1. $H^+ + S_2O_6^{2-} \rightleftarrows HS_2O_6^-$ (vorgelagertes Gleichgewicht),
2. $H^+ + HS_2O_6^- \rightarrow H_2S_2O_6$ (gemessene Reaktion),
3. $H_2S_2O_6 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + SO_2$ (Umwandlung eines VAN 'T HOFFschen Zwischenstoffes),

so wäre zu erwarten, daß der bei Zusatz von Säuren auftretende Elektrolyteffekt ein anderer ist als der besprochene Salzeinfluß. Durch Erhöhung der H^+-Konzentration wird ja die Konzentration beider Reaktionspartner, H^+ und $HS_2O_6^-$, vergrößert, eine Tatsache, der wir bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten nach Gleichung (11) nicht Rechnung tragen. Daher müßte ein Säurezusatz zwar, da er die Ionenstärke erhöht, die Geschwindigkeit der Dithionsäurespaltung erniedrigen, aber sehr viel weniger als ein anderer Elektrolytzusatz. Einen Hinweis darauf, daß dies tatsächlich der Fall ist, erhielten wir schon aus Tabelle 3. Die dort verzeichneten Werte sind sehr gut konstant, zu erwarten wäre aber eine geringe Abnahme der Größe von K mit wachsender Ionenstärke. Die gute Konstanz der Werte ist nun leicht damit zu erklären, daß mit wachsender

[1]) D. M. YOST und R. POMEROY, loc. cit. [2]) J. N. BRÖNSTED, loc. cit.
[3]) V. K. LA MER, loc. cit.

Ionenstärke die Geschwindigkeitskonstante infolge des besonderen Einflusses der H-Ionen viel weniger abnimmt, als sie das bei einem anderen Elektrolytzusatz täte.

Um die Richtigkeit dieser Überlegungen zu prüfen, maßen wir die Zerfallsgeschwindigkeit von 0·0862 mol. und von 0·0431 mol. Dithionsäure bei Gegenwart von HCl, $HClO_4$ und H_2SO_4 (Tabelle 10, 11, 12) und außerdem die Zerfallsgeschwindigkeit reiner Dithionsäure von verschiedener Anfangskonzentration (Tabelle 13).

Tabelle 10. Einfluß eines Zusatzes von HCl auf die Zerfallsgeschwindigkeit der Dithionsäure. $T = 373{\cdot}2°$ K.

Anfangskonz. an $H_2S_2O_6$ Mol/l	Konzentration an HCl Mol/l	$\sqrt{J}$	K (Mittelwert)	Einzelbest.	$-\log K$
0·0431	0·01285	0·377	0·0450 ± 0·0010	5	1·347
0·0431	0·02315	0·390	0·0474 ± 0·0007	5	1·324
0·0862	0·0257	0·533	0·0394 ± 0·0004	4	1·405
0·0862	0·02712	0·534	0·0418 ± 0·0006	4	1·379
0·0862	0·0463	0·553	0·0380 ± 0·0003	4	1·420
0·0862	0·0682	0·572	0·0402 ± 0·0005	3	1·396
0·0862	0·12864	0·622	0·0320 ± 0·0001	5	1·495
0·0862	0·3812	0·800	0·0308 ± 0·0004	4	1·511
0·0862	0·51456	0·878	0·0307 ± 0·0003	4	1·513

Tabelle 11. Einfluß eines Zusatzes von $HClO_4$ auf die Zerfallsgeschwindigkeit der Dithionsäure. Anfangskonzentration an $H_2S_2O_6$: 0·0862 Mol/l. $T = 373{\cdot}2°$ K.

Konzentration an $HClO_4$ Mol/l	$\sqrt{J}$	K (Mittelwert)	Einzelbestimmungen	$-\log K$
0·0217	0·530	0·0409 ± 0·0002	5	1·388
0·0434	0·550	0·0412 ± 0·0001	3	1·385
0·06076	0·565	0·0397 ± 0·0001	3	1·401
0·07808	0·580	0·0375 ± 0·0006	4	1·426

Tabelle 12. Einfluß eines Zusatzes von H_2SO_4 auf die Zerfallsgeschwindigkeit der Dithionsäure. $T = 373{\cdot}2°$ K.

Anfangskonz. an $H_2S_2O_6$ Mol/l	Konzentration an H_2SO_4 Mol/l	$\sqrt{J}$	K (Mittelwert)	Einzelbest.	$-\log K$
0·0431	0·01774	0·427	0·0394 ± 0·0002	5	1·404
0·0862	0·0050	0·523	0·0385 ± 0·0005	4	1·414
0·0862	0·0100	0·537	0·0392 ± 0·0004	4	1·407
0·0862	0·0200	0·564	0·0365 ± 0·0003	3	1·438
0·0862	0·0250	0·577	0·0360 ± 0·0004	4	1·444
0·0862	0·0355	0·604	0·0327 ± 0·0002	4	1·485
0·0862	0·0500	0·639	0·0332 ± 0·0004	4	1·479

Tabelle 13. Zerfallsgeschwindigkeit von Lösungen reiner Dithionsäure bei $T = 373{\cdot}2°$ K.

Anfangskonz. an $H_2S_2O_6$ Mol/l	$\sqrt{J}$	K (Mittelwert)	Einzelbestimmungen	$-\log K$
0·4695	1·181	0·0259 ± 0·0002	4	1·587
0·2820	0·920	0·0271 ± 0·0002	5	1·567
0·2514	0·868	0·0273 ± 0·0025	3	1·564
0·2347	0·839	0·0258 ± 0·0012	3	1·588
0·2162	0·805	0·0290 ± 0·0001	2	1·538
0·1992	0·773	0·0289 ± 0·0007	11	1·539
0·1922	0·759	0·0274 ± 0·0006	5	1·562
0·1120	0·580	0·0348 ± 0·0002	3	1·458
0·0948	0·534	0·0364 ± 0·0003	4	1·439
0·0778	0·483	0·0380 ± 0·0002	5	1·420
0·0481	0·380	0·0452 ± 0·0035	4	1·345
0·0329	0·314	0·0429 ± 0·0007	4	1·367
0·0242	0·270	0·0504 ± 0·0029	5	1·298
0·0219	0·256	0·0471 ± 0·0027	3	1·327
0·0110	0·182	0·0525 ± 0·0031	2	1·280

Aus Fig. 7 kann man ersehen, daß der Einfluß eines Säurezusatzes in der erwarteten Richtung liegt. Es ist dabei gleichgültig, ob man die Dithionsäurekonzentration erhöht oder eine andere starke

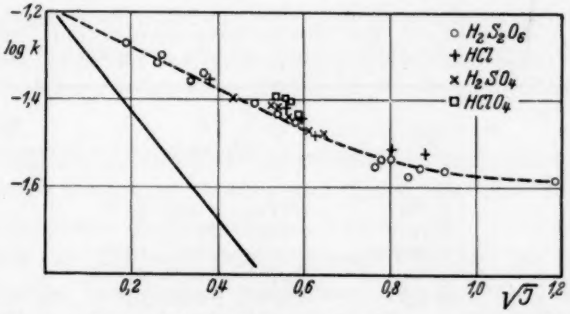

Fig. 7. „Neutralsalzeinfluß" starker Säuren. $T = 373{\cdot}2°$ K.

Säure zusetzt. Die ausgezogene Kurve stellt die nach Gleichung (13) berechneten Werte dar, wobei das Gleichgewicht (16) nicht berücksichtigt ist.

Einen dem Einfluß der H-Ionen vergleichbaren Einfluß eines Reaktionspartners fanden Holluta und Martini[1]) bei der Reaktion zwischen Fe^{III} und

[1]) J. Holluta und A. Martini, Z. anorg. allg. Chem. **140** (1924) 206.

Thiosulfat. Die Erklärung, die diese Autoren dafür geben, ist die gleiche, wie die oben von uns vorgeschlagene.

Aus Fig. 7 sieht man, daß bei großen Ionenstärken mit steigender Dithionsäurekonzentration die Geschwindigkeitskonstante nicht mehr fällt. Um den Verlauf der Kurve weiter zu verfolgen, stellten wir Versuche in diesem Gebiet bei 35° C an. Bei 100° C ist nämlich dieser Konzentrationsbereich nur schwierig zu untersuchen, da die Zerfallsgeschwindigkeit sehr groß wird.

Tabelle 14 zeigt, daß die Geschwindigkeitskonstante bei ansteigender Ionenstärke zunächst fällt, bei $J \approx 1$ offenbar ein flaches Minimum durchläuft und bei weiterem Ansteigen der Ionenstärke wächst. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist also von der Ionenstärke in genau der gleichen Form abhängig wie ein Aktivitätskoeffizient. Bekanntlich folgt dieser zuerst dem Grenzgesetz von DEBYE, durchläuft dann bei Vergrößerung der Ionenstärke ein Minimum und steigt mit wachsender Ionenstärke wieder an. Die Tatsache, daß sich die Geschwindigkeitskonstante mit der Ionenstärke wie ein Aktivitätskoeffizient ändert, deutet darauf hin, daß die BRÖNSTEDsche Geschwindigkeitsgleichung (2) auch auf ein Konzentrationsgebiet anzuwenden ist, in dem das Grenzgesetz von DEBYE selbst der Richtung nach nicht mehr gültig ist.

Tabelle 14. Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit der reinen Dithionsäure von der Ionenstärke bei $T = 308{\cdot}2 \pm 0{\cdot}05°$.

Anfangskonz. an $H_2S_2O_6$ Mol/l	$\sqrt{J}$	K (Mittelwert)	Einzelbestimmungen
0·1176	0·594	$0{\cdot}0744 \pm 0{\cdot}0040 \cdot 10^{-4}$	4
0·1986	0·721	$0{\cdot}0524 \pm 0{\cdot}0012 \cdot 10^{-4}$	3
0·2162	0·792	$0{\cdot}0600 \pm 0{\cdot}0008 \cdot 10^{-4}$	5
1·0230	1·750	$0{\cdot}0707 \pm 0{\cdot}0008 \cdot 10^{-4}$	4
2·0830	2·500	$0{\cdot}133 \pm 0{\cdot}005 \cdot 10^{-4}$	2

Die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional den Aktivitätskoeffizienten der reagierenden Ionen ist — Gleichung (2) — und daß diese bei hohen Ionenstärken mit wachsender Konzentration der Lösung größer werden, erklärt auch die Versuchsergebnisse von YOST und POMEROY[1]) — nämlich, daß oberhalb eines gewissen Wertes von $[H^+]$ die Geschwindigkeit schneller ansteigt als $[H^+]$.

[1]) D. M. YOST und R. POMEROY, loc. cit.

Der Einfluß eines Elektrolytzusatzes auf die Aktivierungsenergie.

Wenn wir mit CHRISTIANSEN[1]) annehmen, daß die Aktivierungsenergie bei Ionenreaktionen nur dazu dient, die translatorische Energie der zusammenstoßenden Ionen zu erhöhen, so sollte die Aktivierungsenergie unabhängig von der Ionenstärke der Lösung sein. In diesem Falle würden entgegengesetzt geladene Ionen nicht heftiger zusammenstoßen, als sie dies bei Abwesenheit der elektrostatischen Anziehung tun würden. Diese Annahme von CHRISTIANSEN verletzt jedoch, wie LA MER[2]) gezeigt hat, ein wichtiges Prinzip der statistischen Mechanik.

Nach einem Ansatz von MOELWYN-HUGHES[3]) sollte man dagegen einen Einfluß der Neutralsalzzusätze auf die Aktivierungsenergie von Ionenreaktionen erwarten. Wird nämlich Gleichung (10) nach T differentiiert und jede Größe mit RT^2 multipliziert, so erhält man:

$$E_{\text{beob.}} = E_0 - 3\alpha \cdot 2{\cdot}3 z_A \cdot z_B \cdot \sqrt{J}(RT^2\, d \ln D/dT + RT). \qquad (20)$$

Da mit steigender Temperatur die Dielektrizitätskonstante des Wassers kleiner wird, $d \ln D/dT$ also einen negativen Wert besitzt, folgt aus Gleichung (20), daß bei Reaktionen zwischen Ionen mit entgegengesetzter Ladung die Aktivierungsenergie mit wachsender Ionenstärke kleiner werden sollte. Für einen derartigen Fall wurde Gleichung (20) noch nicht geprüft. Bei gleichsinnig geladenen Ionen als Reaktionspartnern scheint nach Versuchen von KAPPANNA[4]) qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu bestehen.

Wir maßen die Zerfallsgeschwindigkeit einer 0·1000 mol. Dithionsäure, der als Neutralsalz 0·1514 Mol $K_2S_2O_6$ im Liter zugesetzt war, bei verschiedenen Temperaturen: Tabelle 17. Die Aktivierungsenergie, die sich aus dem Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstante berechnete, verglichen wir mit der Aktivierungsenergie, die sich aus den Messungen von ISHIKAWA und HAGISAWA[5]) an 0·1000 mol. Dithionsäure ergibt. Die Versuche der genannten Autoren ergänzten wir durch Messungen bei 30° C und bei 60° C: Tabelle 16.

---

[1]) J. A. CHRISTIANSEN, Z. physik. Chem. **113** (1924) 35. [2]) V. K. LA MER, loc. cit. [3]) E. A. MOELWYN-HUGHES, The Kinetics of Reactions in Solution. Oxford 1933. S. 199. [4]) A. N. KAPPANNA, J. Indian chem. Soc. **5** (1928) 293; **6** (1929) 45. [5]) F. ISHIKAWA und H. HAGISAWA, loc. cit.

Tabelle 16. Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit der Dithionsäure von der Temperatur. Anfangskonzentration an $H_2S_2O_6$: 0·1000 Mol/l. $\sqrt{J} = 0{\cdot}548$.

T °K	K (Mittelwert)	Einzelbestimmungen	$-\log K$
303·2 ± 0·05	$0{\cdot}887 \cdot 10^{-5} \pm 0{\cdot}040 \cdot 10^{-5}$	3	5·052
333·2 ± 0·05	$0{\cdot}263 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}003 \cdot 10^{-3}$	5	3·580
343·2[1])	$0{\cdot}985 \cdot 10^{-3}$		3·007
353·2[1])	$0{\cdot}354 \cdot 10^{-2}$		2·451
363·2[1])	$0{\cdot}121 \cdot 10^{-1}$		1·917
373·2[1])	$0{\cdot}378 \cdot 10^{-1}$		1·423

$E = 30{\cdot}8 \pm 0{\cdot}3$ kcal.

Tabelle 17. Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit der Dithionsäure von der Temperatur bei einem Neutralsalzzusatz von 0·1514 Mol $K_2S_2O_6$/l. Anfangskonzentration an Dithionsäure: 0·1000 Mol/l, $\sqrt{J} = 0{\cdot}868$.

T °K	K (Mittelwert)	Einzelbestimmungen	$-\log K$
313·2 ± 0·05	$0{\cdot}206 \cdot 10^{-4} \pm 0{\cdot}011 \cdot 10^{-4}$	4	4·686
333·2 ± 0·05	$0{\cdot}169 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}013 \cdot 10^{-3}$	4	3·772
353·2 ± 0·1	$0{\cdot}238 \cdot 10^{-2} \pm 0{\cdot}006 \cdot 10^{-2}$	4	2·623
373·2 ± 0·01	$0{\cdot}218 \cdot 10^{-1} \pm 0{\cdot}004 \cdot 10^{-1}$	4	1·662

$E = 27{\cdot}1 \pm 0{\cdot}5$ kcal.

Die gemessenen Werte sind in qualitativer Übereinstimmung mit Gleichung (20) — mit wachsender Ionenstärke wird die Aktivierungsenergie kleiner. Setzt man an Stelle von Kaliumdithionat Dithionsäure als „Neutralsalz" zu einer 0·1 mol. Dithionsäurelösung, so ist nach Tabelle 18 der Einfluß auf die Aktivierungsenergie erheblich

Tabelle 18. Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit der Dithionsäure von der Temperatur. Anfangskonzentration an Dithionsäure: 0·2514 Mol/l, $\sqrt{J} = 0{\cdot}868$.

T °K	K (Mittelwert)	Einzelbestimmungen	$-\log K$
333·2 ± 0·05	$0{\cdot}222 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}005 \cdot 10^{-3}$	4	3·654
353·2 ± 0·1	$0{\cdot}310 \cdot 10^{-2} \pm 0{\cdot}002 \cdot 10^{-2}$	4	2·509
373·2 ± 0·01	$0{\cdot}273 \cdot 10^{-1} \pm 0{\cdot}025 \cdot 10^{-1}$	3	1·564

$E = 29{\cdot}8$ kcal.

[1]) Gemessen von Ishikawa und Hagisawa (loc. cit.).

geringer. Das ist zu erwarten, wenn man bedenkt, daß auch der Neutralsalzeinfluß der Säuren auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante geringer war als der der Salze.

Die Tatsache, daß man so ungewöhnlich hohe Aktivierungsenergien erhält, spricht dafür, daß der gemessenen Reaktion ein Gleichgewicht vorgelagert ist — etwa im Sinne von Gleichung (16). In dem gemessenen Temperaturkoeffizienten ist dann außer dem Gang der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit der Temperatur die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Temperatur enthalten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Die Kinetik der Dithionsäurespaltung.

II. Teil. Vergleich der Zerfallsgeschwindigkeiten in D_2O und in H_2O.

Von

Hellmuth Stamm und **Margot Goehring**[1]).

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 8. 10. 38.)

Die Zerfallsgeschwindigkeit von Dithionsäure in wässerigen Lösungen wird durch D_2O vergrößert, und zwar bei niedriger Temperatur mehr als bei höherer. Unter Zugrundelegung der Ansätze von KORMAN und LA MER, SCHWARZENBACH und ORR und BUTLER wird berechnet, wie groß die Zerfallskonstante in verschiedenen H_2O-D_2O-Gemischen bei 100° C sein sollte, wenn das schwere Wasser nur das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Wasserstoffionen, Substrat und Zwischenstoff in Richtung des Zwischenstoffes verschieben würde. Die Versuche zeigen, daß bei der Dithionsäurespaltung noch ein weiterer Einfluß der Deuteriumionen vorhanden sein muß, der bedingt ist durch die Art der Urreaktionen, wie sie im I. Teil angenommen wurden.

Im ersten Teil[2]) wurde gezeigt, daß der Zerfall der Dithionsäure in Schwefelsäure und schweflige Säure durch Neutralsalzzusätze verlangsamt wird. Daraus und aus der Größe dieses Neutralsalzeffektes wurde geschlossen, daß der gemessene Vorgang bei der Dithionsäurespaltung nicht, wie andere Autoren angenommen haben, eine Hydrolyse des Dithionations sein kann. Die Versuchsergebnisse, besonders der spezielle Elektrolyteffekt von Säuren, ließen sich am besten durch folgenden Reaktionsablauf einer Wasserstoffionenkatalyse deuten:

$$H^+ + S_2O_6^{2-} \rightleftarrows HS_2O_6^- \text{ (vorgelagertes Gleichgewicht)} \quad (1)$$

$$H^+ + HS_2O_6^- \rightarrow H_2S_2O_6 \text{ (gemessene Reaktion)} \quad (2)$$

$$H_2S_2O_6 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + SO_2 \text{ (Umwandlung eines VAN 'T HOFFschen Zwischenstoffes).} \quad (3)$$

Da es sich also bei der Spaltung der Dithionsäure um eine durch H-Ionen katalysierte Reaktion handelt, konnte man erwarten, daß durch Ersatz von H^+ durch D^+ ein näherer Einblick in den Reaktionsmechanismus zu gewinnen sei. Allein schon infolge von Energieunterschieden werden ja die schweren Wasserstoffionen eine andere

[1]) D 3. [2]) I. Teil: Vgl. voranstehende Arbeit.

Reaktionsfähigkeit besitzen als die leichten, und zwar, wie man erwarten kann, eine geringere[1]). Den reinen Lösungsmitteleffekt des schweren Wassers, der bedingt ist durch den Unterschied der physikalischen Konstanten von leichtem und schwerem Wasser, kann man hierbei vernachlässigen — eine Tatsache, auf die besonders REITZ[1]) hingewiesen hat. So ist beispielsweise die Dielektrizitätskonstante, die bei Ionenreaktionen zu einem großen Teile den Lösungsmitteleffekt bewirkt, von der des leichten Wassers nur um etwa 1% verschieden[2]). Die Ursache des Einflusses, den das schwere Wasser auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, haben wir also zu suchen in der Teilnahme der *D*-Ionen an der Reaktion.

Anordnung der Versuche.

Die Versuche wurden ganz analog der im I. Teil[3]) gegebenen Beschreibung durchgeführt. Jedoch war die jeweils angewandte Menge an Dithionsäurelösung kleiner als dort, nämlich nur 0·2 cm³. Die Lösungen waren in kleine Reagensgläser aus Jenaer Glas von etwa 1 cm³ Inhalt eingeschmolzen. Die benutzte Jodlösung war 0·01 norm., ebenso die Thiosulfatlösung. Letztere mußte mit einer in $^1/_{100}$ cm³ geteilten Mikrobürette abgemessen werden.

Zur Herstellung der Dithionsäurelösungen verwendeten wir reines mehrfach umkristallisiertes $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$, 96·180%ige reine Schwefelsäure, luftfreies Wasser von einer Leitfähigkeit von $2-5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ sowie 99·60%iges schweres Wasser, wie es von der Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstof Aktieselskab, Oslo, geliefert wird.

Eine abgewogene Menge $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$ lösten wir in geeichten 5-cm³-Meßkölbchen in D_2O bzw. H_2O. Unter Kühlung in Eiswasser erfolgte dann der Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure, die in einem kleinen verschlossenen Wägegläschen eingewogen worden war. Beim Auffüllen der Meßkolben war darauf zu achten, daß man die Eichtemperatur — 20° C — exakt einhielt. Die nach 2stündigem Stehen in Eiswasser vom $BaSO_4$ abfiltrierten Dithionsäurelösungen waren stets frei von Ba^{2+} oder SO_2^{4-}. Eine genauere Konzentrationsbestimmung der Dithionsäurelösungen erübrigte sich, da die Versuche in D_2O nur mit vollkommen gleichartig angesetzten Versuchen in H_2O verglichen wurden.

[1]) O. REITZ, Z. Elektrochem. **44** (1938) 72. [2]) G. N. LEWIS, A. R. OLSON und W. MARONEY, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 4731. [3]) I. Teil: Vgl. voranstehende Arbeit.

Den Gehalt des Lösungsmittels an D_2O bestimmten wir durch Messung der Dichte bei $25 \pm 0{\cdot}02°$ C mit Hilfe eines 10-cm³-Pyknometers, das mit Kapillare und Kappe versehen war. Bei allen Wägungen des Pyknometers wurde selbstverständlich der Luftauftrieb berücksichtigt. Der Molenbruch an D_2O berechnet sich dann aus der Dichte zu:

$$n_{D_2O} = 9{\cdot}377\,\Delta s - 1{\cdot}01\,(\Delta s)^2\ ^{1}).$$

Δs bedeutet hierin die Differenz zwischen der Dichte des D_2O-H_2O-Gemisches und der des reinen Wassers bei 25° C.

Die Richtung des Isotopeneinflusses.

Die meisten durch Säuren katalysierten Reaktionen verlaufen in schwerem Wasser schneller als in leichtem[2]). Die einzige von den bisher untersuchten Säurekatalysen, die in D_2O langsamer verläuft als in H_2O, ist die Mutarotation der d-Glucose[3]). Eine Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch schweres Wasser ist dadurch zu erklären, daß in diesem Fall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine Protonenübertragung ist[4]). Hierbei ist also die Bildung eines Zwischenstoffes die langsamste Reaktion. In allen Fällen dagegen, in denen die Reaktionsgeschwindigkeit durch D_2O erhöht wird, muß man annehmen, daß sich ein Vorgleichgewicht ausbildet, an dem H- bzw. D-Ionen und das Substrat beteiligt sind. Auf diese Möglichkeit zur Erklärung hat zuerst Polanyi[5]) hingewiesen, ausführlich experimentell begründet wurde die Theorie von Bonhoeffer und Reitz[6]). Der Gleichgewichtszwischenstoff liegt in D_2O in größerer Konzentration vor als in H_2O[7]), wie ja alle Dissoziationsgleichgewichte in schwerem Wasser so verschoben sind, daß die H-Säure stärker dissoziiert ist als die D-Säure. Diese Erscheinung zeigt sich z. B. an den von La Mer und Mitarbeitern[8]) gemessenen Dissoziationskonstanten der Essigsäure und an der von Hornell und Butler[9]),

---

[1]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen. Erg.-Bd. III, Tl. 2. S. VIII. [2]) O. Reitz, loc. cit. [3]) E. A. Moelwyn-Hughes, R. Klar und K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 113. W. H. Hamill und V. K. La Mer, J. chem. Physics **4** (1936) 144. [4]) F. Salzer und K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 320. [5]) M. Polanyi, nach K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem. **40** (1934) 469. [6]) K. F. Bonhoeffer und O. Reitz, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 135. [7]) E. A. Moelwyn-Hughes, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 272. [8]) S. Korman und V. K. La Mer, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1396. V. K. La Mer und J. P. Chittum, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1642. [9]) J. C. Hornell und J. A. V. Butler, J. chem. Soc. London **1936**, 1361.

Schwarzenbach, Epprecht und Erlenmeyer[1]) und Orr und Butler[2]) gemessenen Dissoziationskonstante der Ameisensäure[3]). Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in D_2O ist danach also zurückzuführen auf eine Vergrößerung der Konzentration des im Verlauf der Umsetzung auftretenden Zwischenstoffes. Die einzelnen Urreaktionen werden durch D_2O dagegen allenfalls verlangsamt.

Auf Grund der Versuchsergebnisse des I. Teils erschien es wahrscheinlich, daß bei der Dithionsäurespaltung der zu messenden Reaktion ein Gleichgewicht (1) vorgelagert ist. $HS_2O_6^-$ wäre hierin ein Arrheniusscher Zwischenstoff[4]), dessen Konzentration die Geschwindigkeit der Folgereaktion bestimmen sollte. Dabei ist zu bemerken, daß $HS_2O_6^-$ nur in sehr geringen Konzentrationen auftreten kann, da Dithionsäure eine starke Säure — erheblich stärker als Schwefelsäure — ist[5]). Man müßte also erwarten, daß die Dithionsäurespaltung in schwerem Wasser schneller verliefe als in leichtem Wasser, da das Gleichgewicht (1) in D_2O nach der Seite des undissoziierten $HS_2O_6^-$ verschoben sein sollte. Wir fanden, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, unsere Vorstellungen bestätigt.

Tabelle 1. Vergleich der Zersetzungsgeschwindigkeit einer 0·1058 mol. Dithionsäure in H_2O und in 99·60%igem D_2O.

K_{H_2O}[6]) (Mittelwert)	Einzelbestimmungen	K_{D_2O} (Mittelwert)	Einzelbestimmungen
	$T = 333{\cdot}2 \pm 0{\cdot}05°$ K.		
$0{\cdot}198 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}013 \cdot 10^{-3}$	6	$0{\cdot}490 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}014 \cdot 10^{-3}$	6
	$T = 373{\cdot}2 \pm 0{\cdot}01°$ K.		
$0{\cdot}0351 \pm 0{\cdot}0010$	12	$0{\cdot}0766 \pm 0{\cdot}0012$	6

Bei $T = 333{\cdot}2°$ K ist $K_{D_2O}/K_{H_2O} = 2{\cdot}48$, bei $T = 373{\cdot}2°$ K dagegen 2·18, also bei tieferer Temperatur größer als bei höherer. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß im allgemeinen die Eigenschaften der H- und der D-Verbindungen mit zunehmender Tem-

[1]) G. Schwarzenbach, A. Epprecht und H. Erlenmeyer, Helv. chim. Acta **19** (1936) 1292. [2]) H. I. C. Orr und J. A. V. Butler, J. chem. Soc. London **1937**, 330. [3]) Vgl. auch C. K. Rull und V. K. La Mer, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1974. [4]) A. Skrabal, Mh. Chem. **51** (1929) 93. [5]) H. Hertlein, Z. physik. Chem. **19** (1896) 287. K. Jellineck, Z. physik. Chem. **76** (1911) 257. [6]) Die Berechnung dieser Mittelwerte erfolgte nach der in Teil I (vgl. voranstehende Mitteilung) angegebenen Gleichung (11).

peratur einander ähnlicher werden[1]). Denselben Gang der Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten K_{D_2O}/K_{H_2O} beobachteten LIOTTA und LA MER[2]) an der durch Basen katalysierten Zersetzung des Nitramids bei Temperaturen von 15° C und 25° C.

Die Geschwindigkeit des Dithionsäurezerfalls in H_2O–D_2O-Gemischen.

Untersucht man Reaktionen, bei denen die Geschwindigkeit in schwerem Wasser größer ist als in leichtem, in H_2O—D_2O-Gemischen, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von dem D_2O-Gehalt der Lösung. GROSS und Mitarbeiter zeigten am Beispiel des Diazoessigesterzerfalls[3]) und der Rohrzuckerinversion[4]) ebenso wie HAMILL und LA MER[5]), daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsendem Gehalt der Lösung an Deuteriumoxyd erst sehr langsam, dann schneller zunimmt. Die gleiche Erscheinung beobachtete REITZ[6]) bei der Enolisierung des Acetons. ORR und BUTLER[7]) fanden, daß die Acetalhydrolyse in H_2O—D_2O-Gemischen quantitativ proportional den Aktivitäten der verschiedenen Wasserstoffionen ist. Dasselbe ist der Fall bei der von NELSON und BUTLER[8]) untersuchten Säurehydrolyse des Ameisensäureäthylesters und des Methylacetats.

In einem Gemisch von H_2O und D_2O treten nach ORR und BUTLER[7]) und SCHWARZENBACH[9]) folgende Gleichgewichte auf:

$$k_1^{+H} = [H_3O^+]/[H_2O]\alpha_{H^+} \qquad 3\,k_1^{+D} = [H_2DO^+]/[H_2O]\alpha_{D^+}$$
$$\tfrac{3}{2}k_2^{+H} = [H_2DO^+]/[HDO]\alpha_{H^+} \qquad \tfrac{3}{2}k_2^{+D} = [HD_2O^+]/[HOD]\alpha_{D^+}$$
$$3\,k_3^{+H} = [HD_2O^+]/[D_2O]\alpha_{H^+} \qquad k_3^{+D} = [D_3O^+]/[D_2O]\alpha_{D^+}.$$

α_{H^+} und α_{D^+} bedeuten die Protonen- bzw. Deuteronenaktivitäten. Setzt man nach NELSON und BUTLER[8]):

$$k_1^{+H} = 1;\ k_3^{+D} = 1,\ \text{d. h.}\ \alpha_{H^+} = [H_3O^+]/[H_2O]$$
$$\alpha_{D^+} = [D_3O^+]/[D_2O] \qquad (4)$$

und führt man die Beziehung von SCHWARZENBACH[9]) ein:

$$k_1^{+H}/k_1^{+D} = k_2^{+H}/k_2^{+D} = k_3^{+H}/k_3^{+D}, \qquad (5)$$

---

[1]) H. SUESS, Z. Elektrochem. **44** (1938) 54. [2]) S. LIOTTA und V. K. LA MER, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1967. [3]) P. GROSS, H. STEINER und F. KRAUSS, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 877. [4]) P. GROSS, H. STEINER und H. SUESS, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 883. [5]) W. H. HAMILL und V. K. LA MER, J. chem. Physics **4** (1936) 294. [6]) O. REITZ, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 119. [7]) H. I. C. ORR und J. A. V. BUTLER, loc. cit. [8]) W. E. NELSON und J. A. V. BUTLER, J. chem. Soc. London **1938**, 957. [9]) G. SCHWARZENBACH, Z. Elektrochem. **44** (1938) 46.

so kann man die Gleichungen, die diese Konstanten enthalten, lösen, und man erhält nach NELSON und BUTLER[1]):

$$k_2^{+H}/k_1^{+H} = k_2^{+D}/k_1^{+D} = \frac{2}{M^{1/6}P^{1/2}} \tag{6}$$

und

$$k_3^{+H}/k_1^{+H} = k_3^{+D}/k_1^{+D} = 1/M^{1/3}. \tag{7}$$

Hierin bedeutet

$$P = [HOD]^2/[H_2O][D_2O], \tag{8}$$

$$M(k_3^{+D}/k_1^{+H})^2 = a_{H^+}^2[D_2O]/a_{D^+}^2[H_2O] = L. \tag{9}$$

Nach ORR und BUTLER[2]) ist nun das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei einem H_2O-D_2O-Gemisch (mit dem Molenbruch n an D_2O), K_n, zu der Geschwindigkeitskonstante in reinem H_2O, K_0, gegeben durch:

$$K_n/K_0 = 1/Q_n' \cdot [(1-n) + K_1/K_0 \cdot Q_1' \cdot n]. \tag{10}$$

Voraussetzung für diese Gleichung ist, daß $P=4$ ist. Nach einer Berechnung dieser Gleichgewichtskonstanten aus den Nullpunktsenergien, Trägheitsmomenten und Schwingungsfrequenzen der einzelnen Moleküle von TOPLEY und EYRING[3]) ist für 100° C $P=3{\cdot}4$. Da diese Konstante auf etwa 10% genau angegeben werden kann, dürfte es erlaubt sein, $P=4$ zu setzen. Nach ORR und BUTLER[2]) ist Q_1' definiert durch:

$$Q_1' = 1/\sqrt{L}. \tag{11}$$

M und damit L [vgl. Gleichung (9)] kann man nach SCHWARZENBACH[4]) aus dem Normalpotential des Deuteriums ($\pi = -0{\cdot}0022$ Volt[5])) und dem Austauschgleichgewicht zwischen flüssigem Deuteriumoxyd und Wasserstoffgas berechnen. Es ist dann:

$$r = [D_2O][H_2]/[H_2O][D_2] \tag{12}$$

und

$$\ln M/2 = \ln r + 2F\pi/RT. \tag{13}$$

KORMAN und LA MER[6]) haben gezeigt, daß sich r aus der Gleichgewichtskonstante der Reaktion:

$$[H_2O]_{fl.} + [HD]_{gasf.} \rightleftarrows [HDO]_{fl.} + [H_2]_{gasf.}$$

$$s = [HDO][H_2]/[H_2O][HD] \tag{14}$$

berechnen läßt. Es ist:

$$r = s^2. \tag{15}$$

---

[1]) W. E. NELSON und J. A. V. BUTLER, loc. cit. [2]) H. I. C. ORR und J. A. V. BUTLER, loc. cit. [3]) B. TOPLEY und H. EYRING, J. chem. Physics **2** (1934) 217. [4]) G. SCHWARZENBACH, loc. cit. [5]) G. SCHWARZENBACH, A. EPPRECHT und H. ERLENMEYER, loc. cit. [6]) S. KORMAN und V. K. LA MER, loc. cit.

L. Farkas und A. Farkas[1]) bestimmen s für $T=373{\cdot}2°$ zu $2{\cdot}13$, so daß sich für diese Temperatur r zu $4{\cdot}54$ berechnet. Vernachlässigt man den Temperaturkoeffizienten von π, so erhält man, wenn man diesen Wert in Gleichung (13) einsetzt: $^1/_2 M=3{\cdot}95$; $L=7{\cdot}90$. Wir finden dann: $\frac{3}{2}k_2^{+H}=1{\cdot}06$ und $3k_3^{+H}=1{\cdot}50$. Für Q_1' berechnen wir nach Gleichung (11) bei 100° C: $Q_1'=0{\cdot}356$; für 15° C geben Nelson und Butler[2]) $Q_1'=0{\cdot}26$ an. Q_n' berechnet sich nach Orr und Butler[3]):

$$Q_n'=[H_2O]^{3/2}+[HOD][H_2O]^{1/2}\tfrac{3}{2}k_2^{+H}+[D_2O][H_2O]^{1/2}\cdot 3\,k_3^{+H}+[D_2O]^{3/2}/\sqrt{L}. \tag{16}$$

Dabei ist

$$[H_2O]=(1-n)^2;\quad [D_2O]=n^2;\quad [HOD]=2n(1-n), \tag{17}$$

wenn man $P=4$ annimmt.

In Tabelle 2 sind die nach Gleichung (16) und (17) berechneten Werte für Q_n' für $T=373{\cdot}2°$ K angegeben.

Tabelle 2.

n	0·00	0·25	0·50	0·75	1·00
Q_n'	1·00	0·795	0·622	0·476	0·356

Setzt man diese Werte für Q_n' in Gleichung (10) ein, so läßt sich sehen, wenn man die gemessenen Werte von K_n mit den berechneten Werten vergleicht, ob der Einfluß des schweren Wassers sich quantitativ durch die Verschiebung eines thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen Wasserstoffionen, Substrat und Zwischenstoff erklären läßt. Bisher hat sich gezeigt, daß dies bei allen in H_2O-D_2O-Gemischen untersuchten Säurekatalysen der Fall ist, die durch schweres Wasser beschleunigt werden. Die Mutarotation der d-Glucose[4]), bei der es vermutlich nicht zur Ausbildung eines Vorgleichgewichtes kommt, ist anders vom D_2O-Gehalt der Lösung abhängig als Gleichung (10) verlangt. Die von uns bei 100° C erhaltenen Werte für die Zerfallskonstante der Dithionsäure in H_2O-D_2O-Gemischen zeigt Tabelle 3. In Fig. 1 sind diese Werte mit den nach Gleichung (10) berechneten verglichen. Die berechneten Konstanten sind durch die ausgezogene Kurve angegeben.

[1]) L. Farkas und A. Farkas, Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 1071. [2]) W. E. Nelson und J. A. V. Butler, loc. cit. [3]) H. I. C. Orr und J. A. V. Butler, loc. cit. [4]) W. H. Hamill und V. K. La Mer, J. chem. Physics **4** (1936) 395.

Tabelle 3. Zerfallsgeschwindigkeit der Dithionsäure in H_2O-D_2O-Gemischen bei $T=373{\cdot}2°$ K. Anfangskonzentration an Dithionsäure: 0·1058 Mol/l.

n	K_n [1]) (Mittelwert)	Zahl der Einzelbest.	K_n/K_0
0·0000	$0{\cdot}0351 \pm 0{\cdot}0010$	12	1
0·0479	$0{\cdot}0407 \pm 0{\cdot}0008$	8	1·16
0·1727	$0{\cdot}0459 \pm 0{\cdot}0010$	8	1·31
0·6920	$0{\cdot}0702 \pm 0{\cdot}0019$	8	2·00
0·8159	$0{\cdot}0731 \pm 0{\cdot}0017$	7	2·08
0·9502	$0{\cdot}0766 \pm 0{\cdot}0012$	6	2·18

Es zeigt sich eine erhebliche Abweichung der gemessenen Werte von der durch Gleichung (10) gegebenen Theorie. Während im allgemeinen [2]) geringe Zusätze von D_2O die Geschwindigkeit nur sehr wenig beeinflussen, beschleunigen sie die Dithionsäurespaltung beträchtlich.

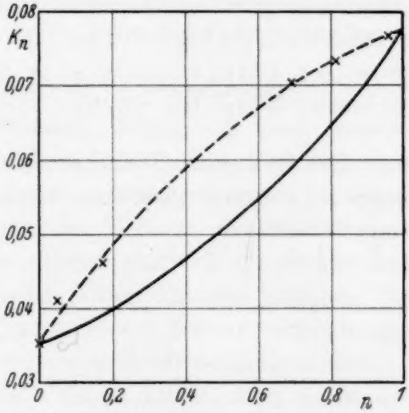

Fig. 1. Zerfallsgeschwindigkeit einer 0·1058 mol. Dithionsäure in H_2O-D_2O-Gemischen bei $T=373{\cdot}2°$ K.

Der Verlauf der Reaktion in Gemischen von leichtem und schwerem Wasser scheint uns eindeutig für den eingangs angegebenen Reaktionsmechanismus zu sprechen, auf den der Elektrolyteffekt hindeutete. Da D^+ sowohl am Gleichgewicht (1) wie auch an der gemessenen Reaktion (2) teilnehmen müßte, ist nämlich folgendes zu erwarten: Bereits bei kleiner D-Ionenaktivität wird das Gleichgewicht (1) nach der Seite des undissoziierten $HS_2O_6^-$ bzw. $DS_2O_6^-$ verschoben werden; das bedeutet Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem Zerfall in leichtem Wasser. Da die D-Ionen bevorzugt in den ARRHENIUSschen Zwischenstoff eingebaut werden, stehen sie, so lange ihre Aktivität klein ist, nicht mehr für die Reaktion (2) in genügender Menge als Reaktionspartner zur Verfügung, der geschwindigkeitshemmende Einfluß auf die

[1]) Die Berechnung dieser Mittelwerte erfolgte nach der in Teil I (vgl. voranstehende Mitteilung) angegebenen Gleichung (11). [2]) O. REITZ, loc. cit.

Reaktion (2) kann also nur gering sein. Bei einer großen D-Ionenaktivität wird dieser verzögernde Einfluß dagegen in Erscheinung treten müssen und die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, die sich aus der Vergrößerung der Konzentration des reagierenden Zwischenstoffes ergibt, mehr oder weniger kompensieren. Nach diesen Überlegungen müßte sich ein Kurvenzug für K_n ergeben, wie er durch die tatsächlich gefundenen Werte angedeutet wird.

Wie wir schon in Teil I erwähnten, wäre es von großem allgemeinen Interesse, die Gleichgewichtskonzentration des $HS_2O_6^-$ und damit den wahren Dissoziationsgrad einer starken Säure zu bestimmen. Aus Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit allein ist dies jedoch nicht möglich. Messungen der Verdünnungswärmen und Aktivitätskoeffizienten sollten gemeinsam mit den Zerfallsgeschwindigkeiten quantitative Rückschlüsse auf den Dissoziationsgrad gestatten. Qualitativ geht aus unserer Untersuchung hervor, daß auch in einer verhältnismäßig verdünnten Lösung einer so starken Säure wie der Dithionsäure eine merkliche Menge nicht dissoziierter Moleküle vorhanden sein muß.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung unserer Arbeiten durch eine Sachbeihilfe zu großem Dank verpflichtet.

Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd.

8. Mitteilung[1]). Über Schwefeldioxydsolvate.

Von

Gerhart Jander und Heinz Mesech.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 10. 38.)

Es wird ein allgemeiner Überblick über die Schwefeldioxydsolvate gegeben. Die Beziehungen zwischen der Stabilität der Solvate und dem Durchmesser bzw. dem Gewicht der Ionen des Salzes und die Abhängigkeit der Solvatstabilität vom Verhältnis der Ionengrößen werden erörtert; der Einfluß der Gitterenergie der schwefeldioxydfreien Salze auf die Solvatbildung und die Abhängigkeit der Stabilität der Schwefeldioxydsolvate von der Ladung der Salzionen werden abgehandelt; die Beziehungen zwischen Solvatation und Löslichkeit in Schwefeldioxyd, zwischen Solvatation und Dissoziation und zwischen Solvatation und Farbe werden untersucht.

1. Allgemeine und experimentelle Vorbemerkungen.

Schwefeldioxyd bildet wie Wasser, Ammoniak und weitere Lösungsmittel mit Salzen und anderen chemischen Verbindungen Solvate. Es unterscheidet sich aber von den oben genannten Lösungsmitteln in verschiedenen Eigenschaften, z. B. in der Elektronenstruktur und im Molekularvolumen. Wenn nun schon zwischen den Hydraten und Ammoniakaten große Abweichungen bestehen, so werden daher die Unterschiede zwischen diesen beiden Verbindungsklassen und den Schwefeldioxydsolvaten noch offenkundiger sein.

Man kann die Schwefeldioxydsolvate in drei Klassen teilen, die Verbindungen der Salze, der Amine und der Säureanhydride. Auf die Verbindungen des Lösungsmittels mit den Aminen soll in einer später folgenden Abhandlung näher eingegangen werden. Bei den Anlagerungen an die Säureanhydride, die zu den „säureanalogen" Thionylverbindungen führen, scheinen die Verhältnisse ähnlich zu liegen wie bei vielen Aquosäuren. Zahlreiche freie, typische anorganische Säuren sind nur in Lösung bekannt. Ebenso führt die Schwefeldioxydanlagerung an die Säureanhydrite, die offenbar unter weit geringerer Energieausbeute als die Hydratation erfolgt, nur selten

[1]) G. Jander und Mitarbeiter: Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 57; **179** (1937) 43 (Mitteilung 1 und 5); Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937) 295 (Mitteilung 6); „Naturwissenschaften" **26** (1938) (im Druck) (Mitteilung 7).

zu definierten stabilen Thionylverbindungen. Die Affinität zu den — aus der Wasserchemie her — als säurebildend bekannten Molekülen, wie z. B. Schwefeltrioxyd und Essigsäureanhydrid, d. h. die Tendenz, „säurenanaloge" Substanzen zu bilden, ist bei Schwefeldioxyd viel geringer als das Bestreben, sich an basenbildende Stoffe (Amine) anzulagern[1]). Auch über die Reaktionen und Reaktionsprodukte zwischen dem Lösungsmittel „Schwefeldioxyd" und den sauren Oxyden wird in einer besonderen Publikation[2]) berichtet werden.

Die Schwefeldioxydsolvate der Salze gehören prinzipiell in dieselbe Reihe von Verbindungen wie die Hydrate und Ammoniakate. Bevor jedoch die Ergebnisse der bisher vorliegenden Arbeiten über Schwefeldioxydsolvate besprochen werden, muß noch einiges Allgemeine und hinsichtlich der experimentellen Seite gesagt werden, soweit es von Einfluß auf die Auswertung der Resultate sein könnte.

Die in den später folgenden Tabellen angegebenen Werte für die Solvatationsenergie sind sämtlich aus Tensionsmessungen berechnet. Ephraim und Kornblum[3]) benutzten die Nernstsche Näherungsgleichung:

$$\log p = -\frac{Q}{4{\cdot}573\,T} + 1{\cdot}75 \log T + 3{\cdot}3,$$

Foote und Fleischer[4]) die Gleichung $\Delta H = 2{\cdot}303\,RA$ (A ist die Konstante der empirischen Formel $\log p = A/T + B$), während die Berechnung der eigenen Messungen nach der integrierten Clausius-Clapeyronschen Gleichung

$$Q = 4{\cdot}573\,\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{P_2}{p_1}$$

erfolgte. H und Q bedeuten in diesen Gleichungen die Verdampfungswärmen pro Mol Schwefeldioxyd. Die später — unter anderen in den Tabellen — gebrauchten Ausdrücke Bildungs-, Solvatations- bzw. Hydratationswärme wären deshalb genau genommen auch als Verdampfungswärmen zu bezeichnen.

---

[1]) P. Walden und M. Centnerszwer, Ber. dtsch. chem. Ges. **32** (1899) 2862; **35** (1902) 2018. Z. anorg. allg. Chem. **30** (1902) 144. Z. physik. Chem. **42** (1903) 432; **43** (1903) 385. [2]) M. Werth, Das Verhalten der Thionylverbindungen als „Säurenanaloga" des Sulfitosystems. Diss. Greifswald 1938. Vgl. auch G. Jander, Die Naturwissenschaften **26** (1938) (im Druck). [3]) F. Ephraim und J. Kornblum, Ber. dtsch. chem. Ges. **49** (1916) 2007. [4]) H. W. Foote und J. Fleischer, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 1752; **54** (1932) 3902; **56** (1934) 870.

Auf die Fehlerquellen, welche die drei genannten Formeln für die Berechnung der Verdampfungswärmen enthalten, soll hier nicht näher eingegangen werden. Die beiden letzteren Gleichungen liefern zwar im Durchschnitt die richtigeren Resultate, geben aber meist die relativen Energieunterschiede homologer Reihen ungenauer wieder als die Nernstsche Näherungsformel.

Bei dem tensimetrischen Abbau der Schwefeldioxydsolvate stößt man — wie bei den Hydraten — oft auf erhebliche Schwierigkeiten. Es scheinen labile Anlagerungsverbindungen zu existieren, die langsam in einen energieärmeren Zustand übergehen[1]). Auch dort, wo diese Schwierigkeiten nicht bestehen, konnten die Ergebnisse der Tensionsmessungen mehrfach nicht bestätigt werden. So erhielten z. B. Foote und Fleischer für die Solvate der Alkalijodide und -rhodanide zum Teil andere Resultate als Ephraim und Kornblum. Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß diese beiden Forscher ihre Solvate in der Regel durch Einwirkung gasförmigen Schwefeldioxyds auf die Salze gewannen, während Foote und Fleischer von gesättigten Lösungen ausgingen. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß die Abweichungen in den Resultaten durch die verschiedene Herstellungsart der Solvate bedingt sein können[2]). Jedenfalls darf man wohl unter der Bedingung, daß man bei der Bereitung der Solvate von Schwefeldioxydlösungen ausgeht, die Messungen der beiden Amerikaner als richtig annehmen[3]). In den folgenden Tabellen wurden, soweit Abweichungen vorhanden waren, meist sämtliche Tensionsmessungen berücksichtigt.

Bei der Betrachtung der bis jetzt bekannten Schwefeldioxydsolvate fällt auf, daß die Anzahl der mit dem Lösungsmittel reagierenden Salze, der Solvatstufen und der angelagerten Schwefeldioxydmoleküle im Vergleich zu den analogen Verhältnissen bei den Hydraten und Ammoniakaten gering ist. Um zu vermeiden, daß aus den bis jetzt vorliegenden Resultaten voreilige Schlüsse gezogen werden, muß an die Einflüsse erinnert werden, welche die Löslichkeit und Beobachtungstemperatur auf die experimentellen Ergebnisse haben können. Die Solvatbildung braucht durchaus nicht auf leicht lösliche Verbindungen beschränkt zu sein, wie z. B. die Solvate der Erdalkali-

[1]) Siehe im experimentellen Teil z. B. bei den Tetramethylammoniumsalzen! [2]) Vgl. W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. **130** (1923) 93 u. 103. [3]) Siehe auch de Forcrand-Tabouris, C. R. Acad. Sci. Paris **168** (1919) 1253; **169** (1920) 162 und im experimentellen Teil unter Rubidiumjodid.

jodide, des Calciumrhodanids und der später zu besprechenden nicht substituierten Amine zeigen. Wohl aber kann geringe Löslichkeit die Bildung und Erkennung von Solvaten sehr erschweren. Ferner darf nicht außer acht gelassen werden, daß die meisten Tensionsmessungen oberhalb $-20°$ C ausgeführt wurden, d. h. höchstens 10° unterhalb des Siedepunktes von Schwefeldioxyd. Es ist also möglich, daß einige höhere Solvatstufen noch nicht erfaßt wurden.

2. Die Schwefeldioxydsolvate.

a) Allgemeiner Überblick.

Die Zahl der Salze, von denen wir Anlagerungsverbindungen mit Schwefeldioxyd kennen, ist noch recht klein. Bei dem Vergleich mit den Hydraten und Ammoniakaten fällt auf, daß die bis jetzt bekannten Schwefeldioxydsolvate sich bis auf wenige Ausnahmen auf die Salze mit Alkali-, Erdalkali- und organischen Kationen beschränken. Ausnahmen sind Aluminiumchlorid, -bromid und -jodid[1]), Zirkontetrachlorid[2]), sowie einige kürzlich von Gleu und Mitarbeitern[3]) beschriebenen Komplexsalze des zweiwertigen Rutheniums, bei denen ein Molekül Schwefeldioxyd in den Kationenkomplex eingelagert wird. Nicht gefunden wurden z. B. Anlagerungsverbindungen an Eisen(3)- und Chrom(3)chlorid, Zinn(4)jodid, Cadmiumjodid[1]) und Antimontrichlorid.

Die Zahl der Schwefeldioxydsolvate könnte sehr leicht durch Variierung der organischen Kationen, d. h. des Alkyl- und Arylammoniums sowie des Triarylmethyls vergrößert werden. Ferner steht noch die systematische, für die Chemie in verflüssigtem Schwefeldioxyd interessante Untersuchung der alkylierten Thionyldiammoniumsalze aus, für die wir in früheren Arbeiten[4]) folgende Konstitution nachgewiesen haben:

$$[(R_3N)_2SO]A_2$$

(R = Alkyl- bzw. Arylrest, A = einwertiges Anion). Beim Thionylditriäthylammoniumchlorid und -bromid wurde bei Zimmertemperatur kein Solvat gefunden.

Von den Eigenschaften des Anions scheint der Widerstand gegen die Solvatbildung nicht so abhängig zu sein. Bis jetzt sind für

[1]) F. Ephraim und J. Kornblum, loc. cit. [2]) P. A. Bond und W. R. Stephens, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 2917. [3]) K. Gleu, W. Breuel und K. Rehm, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938) 201. [4]) G. Jander und K. Wickert, Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 68, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 251.

die Salze mit folgenden Anionen Anlagerungsverbindungen nachgewiesen worden: für Jodide, Bromide, Chloride, Rhodanide, Salze der Fettsäuren (Formiate bis Valerianate), Benzoate, Sulfate; ferner lagern die Sulfite und Thiosulfate Schwefeldioxyd an, allerdings wird in diesen Fällen die Struktur des Anions grundlegend geändert. Es bilden sich Disulfite und Thionate. Bei dem Tetramethylammoniumsulfat ist eine entsprechende Umlagerung nicht ausgeschlossen.

Das Schwefeldioxyd wird im allgemeinen in einfachen Zahlenverhältnissen angelagert. Folgende Molekülzahlen Schwefeldioxyd pro 1 Mol Salz sind nachgewiesen worden: $^1/_2$, 1, 2, ($2^2/_3$), 3, 4, 6 und (14).

In der Solvatationsenergie werden die Schwefeldioxydsolvate von den Hydraten und Ammoniakaten übertroffen. Eine Ausnahme bilden hierin die meisten Ammoniakate der Alkalihalogenide (Tabelle 1 und 2a bis d). Bei dem Vergleich der Solvatationswärmen müssen allerdings die molekularen Verdampfungswärmen der reinen Lösungsmittel berücksichtigt werden, die bei deren normalen Siedepunkten für Wasser 9650 cal, Ammoniak 5600 cal und Schwefeldioxyd 6100 cal betragen.

Tabelle 1.

Verbindung	Zahl der angelagerten Solvatmoleküle	Solvatationswärme pro Mol kcal
LiJ	2 H_2O	15·22
SrJ_2	2	14·68 [1]
BaJ_2	2	13·52
CaJ_2	2 NH_3	19·2
SrJ_2	2	16·9 [2]
BaJ_2	2	13·4
NaJ	4·5 NH_3	9·4
KJ	4	7·65 [3]
KBr	4	7·15

[1]) Aus Tensionsmessungen von Ch. Slonim und G. Hüttig, Z. anorg. allg. Chem. **181** (1929) 57, 72 und 73 nach der Gleichung $\log p = -Q/4{\cdot}57\,T + 1{\cdot}75 \log T + 6{\cdot}4808 + aT$ berechnet. [2]) W. Biltz, K. A. Klatte und E. Rahlfs, Z. anorg. allg. Chem. **166** (1927) 345 („Gesamtbildungswärmen"). [3]) W. Biltz und W. Hansen, Z. anorg. allg. Chem. **127** (1923) 30.

Dafür, daß die Mehrzahl der Alkalijodide und -rhodanide auch zum Wasser geringere Affinität besitzen als zum Schwefeldioxyd, sprechen die Versuche von Fox[1]) und Hansen[2]).

Der Energieunterschied zwischen den einzelnen Solvatstufen der Schwefeldioxydverbindungen ist im allgemeinen nicht erheblich (Tabelle 2). Überhaupt sind die Nuancen der Solvatationsenergie bei den Schwefeldioxydsolvaten schwächer ausgeprägt als bei den Hydraten und Ammoniakaten. Das gilt besonders für die Beeinflussung der Solvatationswärmen durch die Kationen (vgl. z. B. Tabelle 1!). Dagegen ist die Zahl der angelagerten Schwefeldioxydmoleküle verhältnismäßig stark von den Ionen abhängig. So ist z. B. selbst in der homologen Reihe der Alkalijodide die Anzahl der angelagerten Schwefeldioxydmoleküle bei den Salzen mit größeren Kationen kleiner als bei den Salzen mit kleineren Kationen (Tabelle 2b).

Vielleicht darf man auf Grund der bisher angeführten Tatsachen darauf schließen, daß die Polarisation bei den Schwefeldioxydmolekülen der Solvate relativ klein ist, wenigstens geringer als bei den Ammoniakaten. Es soll hier nur ganz kurz auf die Rolle des freien Elektronenpaares am Schwefelatom hingewiesen werden. Wenn man annimmt, daß die positive Ladung des Schwefeldioxyddipols am Schwefelatom bzw. an der *SO*-Gruppe sitzt, müßte die Elektronenpolarisation der „Ionen"- und Orientierungspolarisation gerade entgegenwirken.

Auf Grund des bisher vorliegenden experimentellen Materials etwas über die Anordnung der Schwefeldioxydmoleküle in den Solvaten auszusagen, wäre verfrüht. Insbesondere fehlen röntgenspektroskopische Gitteruntersuchungen. Die Formulierungen

$$\left[K(SO_2)_4\right]\cdot\left[K\,{}^{J_2}_{(SO_2)_4}\right] \quad \text{bzw.} \quad \left[K(SO_2)_6\right]\cdot\left[K\,{}^{J_2}_{(SO_2)_2}\right],$$

wie sie von Ephraim und Kornblum für die Verbindungen der Jodide vorgeschlagen wurden, würden sich mit den Ergebnissen der Tensionsmessungen jedenfalls nur teilweise in Einklang bringen lassen (Tabelle 2a).

---

[1]) Ch. J. J. Fox, Z. physik. Chem. **41** (1902) 473. [2]) Ch. J. Hansen, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 447.

Es soll noch erwähnt werden, daß die Solvate $KJ \cdot 4SO_2$, $NaJ \cdot 4SO_2$ und $(NH_4)SCN \cdot 1SO_2$ in Würfeln, also regulär, dagegen $RbJ \cdot 3SO_2$, $CsJ \cdot 3SO_2$, $(NH_4)J \cdot 3SO_2$ und $KSCN \cdot 2SO_2$ in Nadeln kristallisieren[1]).

Im folgenden werden nun einige spezielle Gesetzmäßigkeiten angedeutet.

b) Beziehungen zwischen der Stabilität der Solvate und dem Durchmesser bzw. dem Gewicht der Ionen des Salzes.

In der Tabelle 2, welche eigene Untersuchungsergebnisse und die anderer Forscher enthält, sind die Solvate homologer Salzreihen nach steigender Ionengröße bzw. nach steigendem Ionengewicht des variierten Partners geordnet. Es fällt auf, daß die Bindungsfestigkeit der Schwefeldioxydmoleküle, soweit sie vergleichbaren Solvatstufen angehören, eine gewisse Parallele zu der Größe bzw. dem Gewicht der Ionen der solvatisierten Salze zeigt.

Die Solvatationswärme nimmt zu mit steigender Größe (bzw. Gewicht) des Anions bei den Kaliumsalzen der Halogenide und der Fettsäuren (Tabelle 2h und 2i), mit fallender Größe des Anions bei den Tetramethylammoniumsalzen (Tabelle 2k). Die Solvatationsenergie nimmt ferner zu mit steigender Größe des Kations bei den Alkalisalzen der Acetate bzw. Fettsäuren (Tabelle 2g), mit fallender Größe des Kations bei den Rhodaniden (Tabelle 2f). Bei den Jodiden, Bromiden und Chloriden ist ein Vergleich schlecht möglich, da diese Verbindungen verschiedene Koordinationszahlen besitzen. Diese Unterschiede wirken sich natürlich auch auf die Festigkeit der Bindung aus.

Bei den Hydraten und Ammoniakaten finden wir im Falle der Variierung des Anions paralleles Verhalten zu den Schwefeldioxydsolvaten bei den Alkali- und Erdalkalihalogeniden, d. h. die Solvatationswärme nimmt auch bei jenen beiden Solvatklassen in der Reihenfolge $Cl-Br-J$ zu. Dagegen nimmt sie in diesen beiden Reihen mit steigendem Kationendurchmesser bzw. -gewicht ab (siehe auch Tabelle 1). Die Ammoniakate und Hydrate der höheren Glieder der Alkalihalogenide besitzen eine geringere Solvatationsenergie als deren Schwefeldioxydsolvate. Von den Kalium-, Rubidium- und Caesiumhalogeniden sind Hydrate, von den letztgenannten auch Ammoniakate überhaupt nicht bekannt.

[1]) H. W. Foote und J. Fleischer, loc. cit.

Tabelle 2.

Salz	Zahl der angelagerten SO_2-Molekeln	Zersetzungstemperatur ° C	Verdampfungswärme kcal/Mol
	a) Alkalijodide[1]).		
NaJ	4	5	9·63
KJ	4	6	9·67
RbJ	4	15·5	10·03
CsJ	4	17	10·89
LiJ	2	−1	9·4
NaJ	2	15	10·01
	b) Alkalijodide[2]).		
NaJ	4	—	9·65
KJ	4	—	9·8
NaJ	$2^2/_3$	—	10·45
NH_4J	3	—	9·25
RbJ	3	—	10·5
CsJ	3	—	10·25
	c) Erdalkalijodide[1]).		
CaJ_2	4	33	10·7
SrJ_2	4	34	10·74
BaJ_2	4	12·5	9·91
SrJ_2	2	42·5	11·06
BaJ_2	2	49·5	11·34
	d) Bromide.		
KBr	4	−1	8·38
$(CH_3)_4NBr$	2	16	10·3
$(CH_3)_4NBr$	1	41	—
	e) Chloride.		
KCl	—	—	—
$(CH_3)_4NCl$	2	35	10·6
$(C_6H_5 \cdot C_6H_4)CCl$[3])	4	bei Zimmertemperatur unbeständig	
$(CH_3)_4NCl$	1	88	11·1

[1]) F. Ephraim und J. Kornblum, loc. cit. [2]) H. W. Foote und J. Fleischer, loc. cit. [3]) W. Schlenk und T. Weickel, Liebigs Ann. Chem. **372** (1910) 9.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Salz	Zahl der angelagerten SO_2-Molekeln	Zersetzungstemperatur °C	Verdampfungswärme kcal/Mol
	f) Rhodanide.		
$NaSCN$[1])	2	—	10·5
$KSCN$[1])	2	—	9·75
$(NH_4)SCN$[1])	1	—	9·1
$KSCN$[2])	$^1/_2$	49	11·3
$RbSCN$[2])	$^1/_2$	31·5	10·64
$CsSCN$[2])	$^1/_2$	19	10·14
$Ca(SCN)_2$[2])	$^1/_2$	34	10·74
	g) Acetate[3]).		
Li-Acetat	—	—	—
Na- „	1	<80	—
K- „	1	>80	—
Rb- „	1	>80	—
Cs- „	1	>80	—
	h) Kaliumhalogenide.		
KCl	—	—	—
KBr	4	−3	8·38
KJ	4	6	9·7
	i) Kaliumsalze der Fettsäuren[3]).		
K-Formiat	(0·7)	—	—
K-Acetat	1	—	—
K-Propionat	1	—	—
bis Valerianat	1	—	—
	k) Tetramethylammoniumsalze.		
$(CH_3)_4NCl$	2	35	10·6
$(CH_3)_4NBr$	2	16	10·3
$(CH_3)_4NClO_4$	—	—	—

Die Tabelle 2 zeigt also, daß zweifellos innerhalb homologer Salzreihen gewisse Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich der Größe der Solvatationsenergie bestehen, und zwar Gesetzmäßigkeiten, die der Größe bzw. dem Gewicht von Kation oder Anion parallel gehen. Doch läßt sich keine allgemeingültige Abhängigkeit beobachten. Bei einigen

[1]) H. W. Foote und J. Fleischer, loc. cit. [2]) F. Ephraim und J. Kornblum, loc. cit. [3]) F. Ephraim und Cl. Aellig, Helv. chim. Acta **6** (1923) 37.

Salzreihen nimmt die Bildungswärme der Solvate mit steigender Ionengröße des variierten Partners zu, bei anderen hingegen nimmt sie ab. Die bei der Chemie in wässerigen Lösungen gemachte Erfahrung, daß kleine Ionen besonders zur Hydratation neigen, kommt bei den Schwefeldioxydsolvaten wenig zur Geltung.

c) Abhängigkeit der Solvatstabilität vom Verhältnis der Ionengrößen.

Die scheinbare Systemlosigkeit bei den eben diskutierten Gesetzmäßigkeiten wird aber erheblich eingeschränkt, wenn man nicht die absolute Ionengröße, sondern das Verhältnis der Größen von Kation und Anion in die Betrachtungen einbezieht.

Schon FAJANS[1]) hat die Auffassung vertreten, daß die Solvatation nicht nur von einem Ion beeinflußt wird, sondern daß „beide Ionen bei der Anlagerung des Wassers miteinander konkurrieren". So hat er nachgewiesen, daß die Löslichkeit der Alkalihalogenide in Wasser um so größer ist, je größer die Differenz der beiden Ionendurchmesser ist.

Die relativen Ionengrößen werden nach FAJANS durch die beiden folgenden Reihen veranschaulicht:

$$J^- \quad Cs^+ \quad Rb^+ \quad K^+ \quad Na^+ \quad Li^+$$

und

$$Na^+ \quad F^- \quad Cl^- \quad Br^- \quad J^-.$$

K^+ wird in der zweiten Reihe zwischen F^- und Cl^- einzuordnen sein. Nimmt man ferner die organischen Ionen, nämlich die Fettsäureanionen, das Rhodan-, Tetramethylammonium- und Triphenylmethylion als groß im Verhältnis zu den Alkali- und Halogenionen an, so findet man eine Übereinstimmung mit der FAJANSschen Theorie bei den Kalium-, den Tetramethylammoniumsalzen und den Rhodaniden, mit Vorbehalt bei den Bromiden und Chloriden. Wenn man bei den Jodiden aus dem schon angeführten Grunde auf einen Vergleich verzichtet, besteht eine Abweichung von der Theorie nur bei den Acetaten.

d) Einfluß der Gitterenergie des schwefeldioxydfreien Salzes auf die Solvatbildung.

Die oben aufgezeigten Parallelitäten zwischen Solvatationsenergie und Ionendurchmesser besagen als solche selbstverständlich recht wenig, aber sie lassen doch erkennen, daß die Solvatationsenergie der Salze von räumlichen Eigenschaften ihrer Ionen irgendwie abhängig ist. Es fragt sich nun, welche von den Energiegrößen, die

[1]) K. FAJANS, Naturwiss. **9** (1921) 729.

die Anlagerung der Solvatmoleküle beeinflussen, Funktionen der Ionenradien sind.

Man kann wohl annehmen, daß die Solvatation immer Hand in Hand geht mit einer Aufweitung des Kristallgitters[1]). Diese Aufweitungsarbeit wird im Durchschnitt um so weniger Energie verbrauchen, je kleiner die Gitterenergie des Salzes ist. Die Gitterenergie ist aber zweifellos eine Funktion des Ionenradius[2]). Sie nimmt in homologen Salzreihen mit steigender Größe des Anions und Kations ab. Die bei der Solvatation frei werdende Energie, die Solvatationswärme, gibt also eigentlich die Affinität des Schwefeldioxyds zu den Ionen des solvatisierten Salzes nicht richtig wieder. Nach W. Biltz ist vielmehr die bei der Anlagerung der Solvatmoleküle geleistete Arbeit gleich der Summe von Solvatationswärme und der Gitteraufweitungsarbeit. Dadurch erklärt sich die Tatsache, daß die Salze mit der kleinsten Gitterenergie, bei denen am wenigsten Arbeit gegen die wechselseitige Anziehung der Ionen geleistet werden muß, das Schwefeldioxyd im allgemeinen am festesten binden: z. B. die Jodide stärker als die Bromide und Chloride.

In vielen Fällen wird diese Regel allerdings durchbrochen. Zur Erklärung dieser Erscheinung muß daran erinnert werden, daß die Gitterenergie oder vielmehr ihr wesentlichster Teilbetrag, die Ionisierungsarbeit eine Funktion der elektrostatischen Anziehung der Ionen ist. Diese Anziehung, oder mit anderen Worten, die Gitterenergie ist in homologen Salzreihen um so größer, je kleiner die Ionen des Salzes sind. Andererseits wird aber auch die Anlagerung der Solvatmoleküle durch elektrostatische Anziehung seitens der Ionen bewirkt. Die Affinität zur Solvatation müßte also ebenfalls mit fallender Ionengröße anwachsen. Der Einfluß der Ionengröße auf die elektrostatische Anziehung wird sich dahin auswirken, daß die entgegengesetzt geladenen Ionen, z. B. die Anionen, mit den Solvatmolekülen um die von den Kationen ausgehenden Anziehungskräfte konkurrieren. Wenn der Einfluß der Gitterarbeit überwiegt, wird die Solvatationswärme in homologen Salzreihen mit steigender Ionengröße zunehmen. Ist die Gitteraufweitungsarbeit dagegen relativ klein, so wird die Abhängigkeit der Solvatationsenergie von der Ionengröße in „normaler" Weise in Erscheinung treten, d. h. die Solvatationsenergie wird mit fallendem Ionendurchmesser anwachsen.

[1]) W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. **130** (1923) 93ff. [2]) H. Grimm, Z. physikal. Chem. **102** (1922) 141.

Dieser Fall kann z. B. eintreten, wenn die beiden Ionengrößen sehr voneinander abweichen. Die aufzuwendende Gitterarbeit ist dann, wie gesagt, relativ gering, während die elektrostatische Einwirkung des kleinen Ions auf die Solvatmoleküle sich stark bemerkbar machen kann (z. B. Tetramethylammoniumsalze, Tabelle 2k, und Alkalirhodanide, Tabelle 2f). Der Einfluß der Ionengröße wird in diesen Fällen um so ausgeprägter sein, je mehr die Solvatmoleküle eine bestimmte Ionenart bei der Anlagerung bevorzugen. So läßt sich z. B. erklären, daß die Bildungswärme der Ammoniakate homologer Salzreihen trotz steigender Gitterenergie mit abnehmender Kationengröße zunimmt.

In den Grenzfällen, wenn also beide Ionendurchmesser entweder sehr klein oder sehr groß sind, wird die Solvatationsaffinität im allgemeinen relativ klein sein. Im ersten Falle werden die elektrostatischen Anziehungskräfte der Ionen sich gegenseitig absättigen, was sich durch die Größe der Gitterenergie anzeigen wird. Im zweiten Falle wird der absolute Betrag jener Kräfte nur gering sein (z. B. Tetramethylammoniumperchlorat, Tabelle 2k). Die Abstufung der chemischen Bindungskräfte ist hier also im Grunde auf räumliche Unterschiede zurückgeführt.

In den obigen Ausführungen ist gezeigt worden, daß man die Abhängigkeit der Solvatationswärme von den Ionengrößen bzw. von deren Verhältnis durch Kombination früher gemachter Annahmen (W. Biltz, F. Fajans) erklären kann. Es soll noch einmal betont werden, daß natürlich nur bei Betrachtung „chemisch ähnlicher" Salze andere Atomeigenschaften vernachlässigt werden können, und daß diese Überlegungen darum nur für diese Salze Geltung haben.

e) Abhängigkeit der Stabilität der Schwefeldioxydsolvate von der Ionenladung der Salze.

Neben der Ionengröße ist es die Ladung, welche die elektrostatischen Anziehungskräfte der Ionen beeinflußt, und zwar bewirkt in wässeriger Lösung eine Verdoppelung der Ladung bei gleicher Ionengröße etwa eine Vervierfachung der Hydratationswärme der „Gas"ionen. Obwohl auch die Gitterenergie der Salze mit mehrwertigen Ionen um ein Mehrfaches größer ist als die der einwertigen Salze, so steigt doch die Solvatationswärme der Hydrate und Ammoniakate mit Erhöhung der Ladung im allgemeinen recht beträchtlich an. Bei den Schwefeldioxydsolvaten ist dieser Einfluß nicht so auffällig. Die Solvatationsenergie wird — abgesehen von der des Alumi-

niumchlorids — nicht wesentlich erhöht. Desgleichen scheint auch die Zahl der angelagerten Schwefeldioxydmoleküle von der Ladung ziemlich unabhängig zu sein. Dagegen läßt die Erhöhung der Zersetzungstemperaturen eine Verfestigung der Solvatbindung erkennen (Tabelle 2c und 3).

Tabelle 3. Solvate von Salzen mit mehrwertigen Ionen.

Salz	Zahl der angelagerten SO_2-Moleküle	Zersetzungstemperatur °C	Verdampfungswärme kcal/Mol
$(AlCl_3)_2$ [1]	2	80	14
	1	—	18
$[(CH_3)_4N]_2SO_4$	6	— 2·6	8·53
	3	28	11·7

Die letzten beiden Moleküle Schwefeldioxyd sind im Tetramethylammoniumsulfat außerordentlich fest gebunden [2]).

W. Biltz weist in der schon früher zitierten Arbeit nach, daß die Ammoniakaffinität der Salze mit vergleichbaren Kationen in der Regel um so größer ist, je edler diese Metalle sind. Dagegen fällt bei den Schwefeldioxydsolvaten auf, daß gerade die Salze mit den Metallen, die ihre Valenzelektronen besonders leicht abgeben, eine relativ große Affinität zum Schwefeldioxyd besitzen. Das gilt besonders für die Anlagerungsverbindungen der Alkalihalogenide, von denen die Mehrzahl das Schwefeldioxyd fester bindet als das Wasser und Ammoniak.

f) Beziehungen zwischen Solvatation und Löslichkeit.

Vergleicht man die Löslichkeit der Salze in verflüssigtem Schwefeldioxyd mit ihrer Tendenz zur Solvatbildung, so findet man, daß die leicht löslichen Salze in der Regel auch stabile Anlagerungsverbindungen mit dem Lösungsmittel bilden. Es ist aber schon an anderer Stelle darauf hingewiesen worden, daß die Solvatbildung nicht auf die leicht löslichen Salze beschränkt zu sein braucht. Das Inlösunggehen der Salze ist auch in verflüssigtem Schwefeldioxyd mit einer weitgehenden Dissoziation verbunden. Bei vollständiger Dissoziation müßte die Solvatationsenergie größer sein als die Gitterenergie. Bei der Bildung fester Solvatverbindungen ist die Gitteraufweitungsarbeit

[1]) E. Baud, Ann. Chim. Physique [8] 1 (1904) 8ff. [2]) Siehe im experimentellen Teil.

dagegen oft relativ gering, besonders dann, wenn bei der Anlagerung der Solvatmoleküle an das Salz bzw. an eines der beiden Ionen, einschalige Molekülkomplexe gebildet werden.

Andererseits können auch in verflüssigtem Schwefeldioxyd Salze mit großen Ionen, d. h. mit kleiner Gitterenergie, für die keine festen Solvatverbindungen nachgewiesen wurden (wie z. B. Tetramethylammoniumperchlorat), verhältnismäßig löslich sein.

Die Solvatation wird zweifellos auch den Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit stark beeinflussen. Allerdings sind hier die Verhältnisse wegen der Assoziation und Dissoziation der Salze sehr verwickelt. Im allgemeinen kann man feststellen, daß die nicht solvatisierten Substanzen, wie z. B. Tetramethylammoniumperchlorat, Antimontrichlorid und Jod, bei tiefen Temperaturen relativ wenig löslich sind, während ihre Löslichkeit mit steigender Temperatur oft beträchtlich ansteigt. Dagegen wird der Löslichkeitstemperaturkoeffizient der solvatisierten Salze schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen negativ, die zum Teil mit den Zersetzungstemperaturen der Solvate symbat gehen (Tabelle 4). Die Zahlenangaben der Tabelle entstammen teils den Messungen von Franklin, G. Jander-Ruppolt und Walden, teils neuen Beobachtungen.

Tabelle 4. Löslichkeit in flüssigem Schwefeldioxyd (in g/100 cm³).

Salz	Löslichkeit bei				Zersetzungstemperaturen des Solvats	
	−40°	−10°	0°	+10°		
KBr	—	38·6	15	5	$KBr \cdot 4SO_2$:	− 3° C
KJ	8·5	—	59·1	50	$KJ \cdot 4SO_2$:	+ 6° C
NH_4J.	—	15	12	—	$NH_4J \cdot 3SO_2$:	0° C
$KSCN$	—	43·7	•7	—	$KSCN \cdot 1SO_2$:	+12° C
NH_4SCN.	—	44	66·9	—	$NH_4SCN \cdot 2SO_2$:	0° C

Man sieht z. B., daß der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit von Kaliumbromid schon oberhalb −10° C stark negativ wird. Völlig unübersichtlich sind die Verhältnisse dagegen bei den Rhodaniden.

g) Beziehungen zwischen Solvatation und Dissoziation[1]).

Auffallende Parallelen zwischen Solvatation und Dissoziation gibt es im Lösungssystem des flüssigen Schwefeldioxyds nicht. Zwar

[1]) Die diesen Mittelungen zugrunde liegenden Messungen des elektrischen Leitvermögens von Salzlösungen in verflüssigtem Schwefeldioxyd sollen bei passender Gelegenheit später publiziert werden.

steigen diese beiden Größen in der Reihe der Alkalihalogenide gemeinsam von den Chloriden bis zu den Jodiden. Außerdem fällt auf, daß die wenig oder gar nicht solvatisierten Perchlorate schwächere Elektrolyte sind als die Chloride. Dagegen nimmt z. B. die Dissoziation der Tetramethylammoniumsalze ebenfalls in der Reihe $Cl-Br-J$ zu, obwohl die Affinität zum Schwefeldioxyd beim Chlorid größer ist als beim Bromid. Wenn die Unterschiede im Dissoziationsgrade bei den Tetramethylammoniumsalzen relativ sehr gering sind, so ist das wahrscheinlich eine Folge davon, daß der Einfluß der Gitterenergie auf die Dissoziation dieser Salze durch den in entgegengesetzter Richtung zunehmenden Einfluß der Solvatationswärme abgeschwächt wird.

h) Solvatation und Farbe.

Die Gelbfärbung, die man in Schwefeldioxydlösung sehr oft beobachtet, wird allgemein als Zeichen für eine Verbindung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff betrachtet. Überführungsversuche haben in einigen Fällen wahrscheinlich gemacht, daß die Gelbfärbung nicht dem ionisierten Zustand als solchem zuzuschreiben ist. Dafür spricht auch, daß viele Nichtelektrolyte wie Naphthalin und Acetanilid gelbe Lösungen in verflüssigtem Schwefeldioxyd geben, ferner, daß die Lösungen der meist schlecht leitenden Amine besonders intensiv gefärbt sind, während z. B. gut leitende, also weitergehend dissoziierte Tetramethylammoniumchloridlösungen nahezu farblos sind. Die Farbintensität hängt stark vom Anion ab. Sie nimmt zu in der Reihenfolge

$$Cl^- — Br^- — SCN^- — J^-.$$

Die Farbintensität geht — wenigstens bei den Tetramethylammoniumsalzen — nicht symbat mit der Solvatationsenergie. Die Gelbfärbung durch einen Einbau des Schwefeldioxyds in das Anion — z. B. beim Kaliumjodid in der Form $K \cdot SO_2J$ — zu erklären, ist bei vielen Solvaten nach den Ergebnissen der Tensionsmessungen ausgeschlossen. Eines der Schwefeldioxydmoleküle müßte sich dann durch eine besonders stabile Bindung auszeichnen.

3. Zusammenfassung.

Fassen wir nun die bei den Schwefeldioxydsolvaten gefundenen Resultate kurz zusammen, so ergibt sich folgendes:

1. Die Solvatationsenergie der Schwefeldioxydsolvate (Verdampfungswärme pro 1 Mol SO_2) ist im allgemeinen kleiner als die

der Hydrate und Ammoniakate. Ihre Werte liegen meistens zwischen 9 und 11 kcal pro 1 Mol SO_2.

2. Bis jetzt sind für SO_2 folgende Solvatzahlen nachgewiesen worden: $^1/_2$, 1, 2, ($2^2/_3$), 3, 4, 6, (14).

3. Die Abhängigkeit der Solvatationsenergie pro Mol SO_2 von der Größe und Ladung vergleichbarer Ionen ist geringer als bei den Hydraten und Ammoniakaten.

4. Auffallender ist dagegen die Beeinflussung der Solvatzahl (und damit wahrscheinlich auch der Gesamtsolvatationsernergie) durch die Ionen.

5. Es wird gezeigt, daß man die Abhängigkeit der Solvatationsenergie von der Ionengröße durch Berücksichtigung der Gitteraufweitungsarbeit, der auf die Solvatmoleküle ausgeübten elektrostatischen Anziehungskräfte und der Polarisation der Solvatmoleküle befriedigend erklären kann. So wird es verständlich, daß Salze mit Ionen sehr verschiedener Größe oft besonders, dagegen Salze mit zwei sehr kleinen bzw. zwei sehr großen Ionen im allgemeinen wenig zur Solvatbildung neigen.

6. Bei der Dissoziation und Löslichkeit in verflüssigtem Schwefeldioxyd wird die Wirkung der Solvatation durch die der Gitterenergie überlagert.

7. Die in Schwefeldioxydlösungen beobachtete Gelbfärbung ist offenbar an den molekularen Zustand gebunden. Die Farbintensität wächst in der Reihe: $Cl^- — Br^- — SCN^- — J^-$, geht aber nicht mit der Solvatationsenergie symbat.

8. Will man aus den bisherigen Kenntnissen von den Schwefeldioxyd-Anlagerungsverbindungen eine vorsichtige Schlußfolgerung für die Solvatstruktur ziehen, so scheint die Polarisation der Schwefeldioxydmoleküle durch die Ionen geringer zu sein als bei den Ammoniakaten und Hydraten. Hinsichtlich der Schwefeldioxydbindung läßt sich eine allgemeine Bevorzugung weder der Kationen, wie sie bei den Ammoniakaten besteht, noch der Anionen feststellen.

4. Experimenteller Teil.

a) Methode der Tensionsmessungen.

Die Tensionsmessungen wurden im allgemeinen nach einer von Thiessen und Koeppen[1]) angegebenen einfachen Methode ausgeführt. Sie besteht im Prinzip darin, daß der Dampf des Solvats

[1]) P. A. Thiessen und R. Koeppen, Z. anorg. allg. Chem. **189** (1930) 120.

isotherm mittels eines Vorvakuumgefäßes abgesaugt und der Rückstand zur Wägung gebracht wird. Da die Dampfdrucke der untersuchten Gleichgewichte bei Zimmertemperatur den Atmosphärendruck meist überschreiten und da ferner die Einstellung des Gleichgewichtsdruckes — besonders beim Fehlen einer flüssigen Phase — nach starker Erwärmung oft sehr verzögert wird, wurde die indirekte Wägung, d. h. die Wägung im Vorvakuumgefäß R, vorgezogen (Fig. 1). Das Manometer wurde deshalb an das Kondensationsgefäß K verlegt. Die Substanz wurde im Gefäß K eingewogen; nach Evakuierung wurde durch Kondensation von getrocknetem Schwefeldioxyd in ihm (K) eine gesättigte Lösung hergestellt. Bei konstanter Temperatur

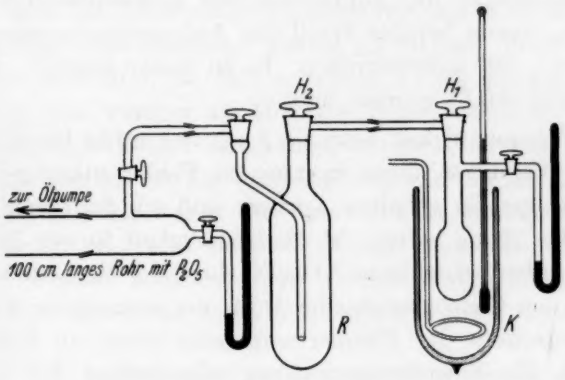

Fig. 1.

wurde mittels des evakuierten Gefäßes R solange Schwefeldioxyd abgesaugt, bis der Druck auf wenige Millimeter gefallen war. Der Abbau des Solvates wurde anschließend bei höherer Temperatur in derselben Weise fortgesetzt. Das Gefäß R wurde jedesmal nach Einstellung des Gleichgewichtsdruckes verschlossen gewogen, evakuiert und zurückgewogen. Die Differenz ergab nach Multiplikation mit einem Faktor, der durch den toten Raum zwischen H_1 und H_2 bedingt war, das Gewicht der abgepumpten Gasmenge. Das Volumen des toten Raumes wurde durch Auswägen mit Quecksilber, das des Gefäßes R durch Auswägen mit Wasser bestimmt.

Es wurden Vorvakuumgefäße mit verschiedenen Volumina verwendet, so daß die Abbaukurve nach Belieben mehr oder weniger aufgeteilt werden konnte. Da die Zimmertemperatur ziemlich konstant war, wurde bei gleichem Druck die abgesaugte Schwefeldioxyd-

menge nur beim erstenmal ausgewogen und im weiteren Verlauf die gleiche Gewichtsmenge eingesetzt.

Da es wegen der recht verschiedenen Abbautemperaturen nicht gut möglich war, mit ein und demselben Thermostaten zu arbeiten, wurde ein größeres Kältebad benutzt; als solches diente Äther-Kohlensäure in einem DEWAR-Becher. Durch Trockeneis wurde das Bad auf die gewünschte Temperatur gekühlt. Wenn sich die Temperatur eingestellt hatte, wurde der Druck abgelesen. Eine geringfügige Unterkühlung des Bades wurde so oft wiederholt, bis der Druck bei der Gleichgewichtstemperatur konstant blieb. Die Temperatur wurde mit geeichten Penthanthermometern gemessen. Da das Konstanthalten der Badtemperatur die Aufmerksamkeit außerordentlich stark beanspruchte, wurde bei der Wahl der Anfangstemperatur selten die Grenze von $-50°$ unterschritten. Es ist daher möglich, daß höhere Solvate nicht erfaßt worden sind.

Die Wägegenauigkeit betrug 0·2 mg, das ergibt bei durchschnittlich zehn Wägungen einen maximalen Fehler von 2 mg. Da die Substanzmengen so gehalten wurden, daß ein Schwefeldioxydäquivalent 60 bis 70 mg betrug, ist die Genauigkeit für die Bestimmung der Solvatstufen befriedigend. Der Nachteil der Methode ist der, daß man nicht den Gleichgewichtsdruck für die angegebene Temperatur, sondern unterhalb der Zimmertemperatur einen zu hohen Druck erhält. Da die Temperaturströmung aber wegen der Gestalt des Kondensationsgefäßes und der sehr engen Verbindung zwischen K und R sehr gering ist, ist dieser Druckfehler nur unbedeutend. Das zeigt auch ein Vergleich der Dampfdruckmessung von reinem Schwefeldioxyd im Kondensationsgefäß mit den von BERGSTROM[1]) gemessenen Dampfdrucken.

Dampfdruckmessung von reinem Schwefeldioxyd.

$T°$	p	p (BERGSTROM)
— 69	22·0	19·9 (— 70°)
— 65	29·4	30·0
— 60	43·7	43·0
— 55	61·4	62
— 50	89·6	87

[1]) R. ABEGG und FR. AUERBACH, Handbuch der anorg. Chemie **4**, 1. Hälfte (1927) 352.

Von den Solvatstufen wurden meistens Temperatur-Dampfdruckdiagramme aufgenommen, aus denen nach der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung

$$Q = -4{\cdot}573 \log \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

die Verdampfungswärme pro Mol Schwefeldioxyd berechnet wurde. Da der oben erwähnte Dampfdruckfehler bei höheren Temperaturen kleiner ist als bei tieferen, werden die Verdampfungswärmen in der Regel etwas zu klein ausgefallen sein. Doch genügen die Meßwerte meist gut der Gleichung

$$\log p = a - b \frac{1}{T} \cdot 10^4,$$

nach der auch die Zersetzungstemperaturen berechnet wurden. Die Vakuumgefäße waren sämtlich kleiner als 20 cm³. Bei einem Druck von 70 mm enthielten sie also maximal 5·1 mg Schwefeldioxyd in Dampfform, also weniger als 10% des Schwefeldioxydäquivalentes. Bei der Aufnahme der p,T-Diagramme entstand dadurch kein Fehler.

Bei den Werten für die Verdampfungswärme muß noch berücksichtigt werden, daß wegen der beschränkten Manometergröße die Diagramme nur in einem ziemlich kleinen Temperaturintervall aufgenommen werden konnten. Den Verdampfungswärmen und Zersetzungstemperaturen ist deshalb keine allzu große Genauigkeit zuzumessen.

b) Ergebnisse der Tensionsmessungen.

Die Einstellung des Gleichgewichtsdruckes wurde gewöhnlich in 1 bis 2 Stunden erreicht. Dagegen dauerte sie bei einigen Stufen der Tetramethylammoniumsalze 2 Tage und mehr. Die Verbindungen sahen dann meist glasig aus. In diesen Intervallen war der Druck schwer reproduzierbar.

Kaliumrhodanid.

EPHRAIM und KORNBLUM fanden die Verbindungen

$$K(SCN) \cdot 1SO_2 \text{ und } -{}^1/_2 SO_2,$$

FOOTE und FLEISCHER dagegen

$$K(SCN) \cdot 2SO_2 \text{ und } -{}^1/_2 SO_2.$$

Die ersten Tensionsmessungen — Einwaage 104 mg $K(SCN)$ — (ausgezogene Kurven der Fig. 2) ergaben die Existenz von Kaliumrhodanid mit 2 Mol SO_2 und mit 1 Mol SO_2. Ferner waren Anzeichen für die Verbindung $KSCN \cdot {}^1/_2 SO_2$ vorhanden. Ein konstanter Druck konnte für diese Stufe nicht beobachtet werden. Außerdem enthielt

sie statt der berechneten Menge von 34·3 mg nur 24·7 mg SO_2. Die Wiederholungsmessung, bei der das Salz wie beim erstenmal mehrere Tage im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet worden war, ergab dasselbe Bild. Dagegen wurden bei zwei weiteren Messungen — Einwaage 105·5 mg $K(SCN)$ — nur die Verbindungen $K(SCN) \cdot 1\,SO_2$ und $-{}^1/_2 SO_2$ gefunden (gestrichelt gezeichnete Kurven der Fig. 2). In diesen Fällen war das Kaliumrhodanid in einer Trockenpistole bei 105° über Phosphorpentoxyd getrocknet worden. Die

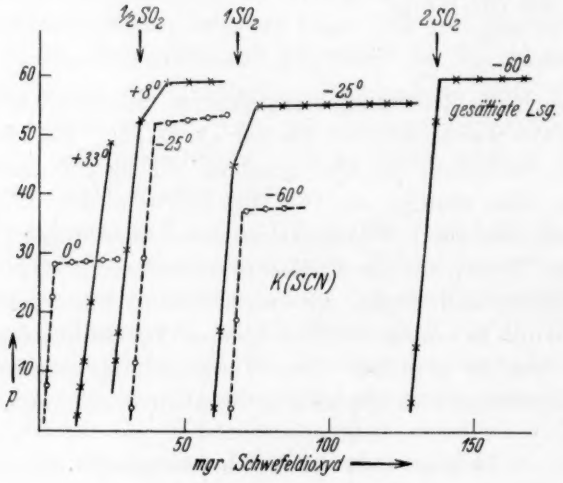

Fig. 2.

Frage, ob für die verschiedenen Resultate Feuchtigkeit oder gar eine Veränderung der Struktur des Kaliumrhodanids beim Trocknen verantwortlich zu machen ist, muß offen bleiben.

Ergebnis: $K(SCN) \cdot 2\,SO_2$ farblos
$K(SCN) \cdot 1\,SO_2$ hellgelb
$K(SCN) \cdot {}^1/_2 SO_2$ hellgelb.

Rubidiumjodid.

Über die Solvate der Alkalijodide lagen von Ephraim-Kornblum und Foote-Fleischer hinsichtlich der Zahl der angelagerten Schwefeldioxydmoleküle widersprechende Angaben vor. Die ersteren fanden für alle Alkalijodide Verbindungen mit vier Molekülen Schwefeldioxyd, während Foote-Fleischer bei Rubidium-, Caesium- und Ammoniumjodid die Solvatzahl 3 fanden. Diese Angaben wurden für

Rubidiumjodid nachgeprüft. Der Befund von FOOTE-FLEISCHER konnte mit einer Einwaage von 208·8 mg *RbJ* bestätigt werden (Fig. 3). Hierzu ist noch zu bemerken, daß EPHRAIM-KORNBLUM ihre Solvate durch Einwirkung gasförmigen Schwefeldioxyds darstellten.

Ergebnis: Rubidiumjodid mit 3 Molen Schwefeldioxyd $RbJ \cdot 3SO_2$, kanariengelb.

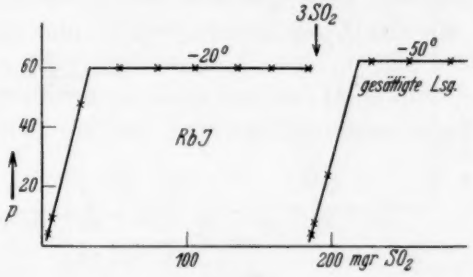

Fig. 3.

Kaliumbromid.

Eine Anlagerungsverbindung von Schwefeldioxyd an Kaliumbromid wurde von EPHRAIM und KORNBLUM nicht gefunden. Bei einer Einwaage von 102·2 mg und −53° C wurde die in Fig. 4 wiedergegebene Abbaukurve gefunden.

Ergebnis: Kaliumbromid mit 4 Mol Solvat-Schwefeldioxyd $KBr \cdot 4SO_2$, farblos; Verdampfungswärme pro Mol SO_2 = 8·38 kcal, Zersetzungstemperatur = −3° C.

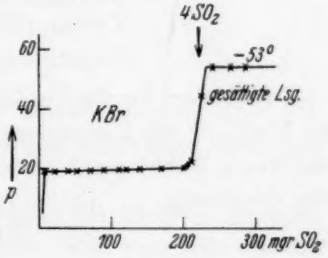

Fig. 4.

Tetramethylammoniumbromid.

Tetramethylammoniumbromid und -chlorid sind in flüssigem Schwefeldioxyd außerordentlich löslich. Bei −45° C tritt erst bei fünf Molen Schwefeldioxyd Sättigung ein. Bei weniger als vier Molen Schwefeldioxyd werden die Körper glasig kristallin. In diesem Intervall wird der Gleichgewichtsdruck nur außerordentlich langsam erreicht. Ob es sich hierbei um labile Anlagerungsverbindungen mit drei oder vier Molen Schwefeldioxyd handelt oder ob wir es hier nur mit

einer Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung zu tun haben, wie sie auch bei Hydraten oft beobachtet worden ist, ließ sich noch nicht eindeutig entscheiden. Bei einer Einwaage von 170·0 mg Tetramethylammoniumbromid ergaben sich die durch die nebenstehende Fig. 5 veranschaulichten Tensionsmessungen.

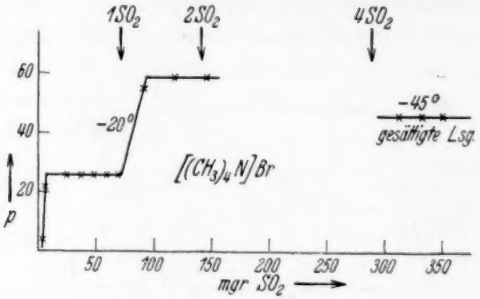

Fig. 5.

Ergebnisse: Tetramethylammoniumbromid mit 2 Molen Schwefeldioxyd, $(CH_3)_4NBr \cdot 2SO_2$, farblos,
Verdampfungswärme: 10·3 kcal,
Zersetzungstemperatur: +16° C,
$(CH_3)_4NBr \cdot 1SO_2$, farblos,
Verdampfungswärme: (8·89 kcal),
Zersetzungstemperatur: +41° C.

Der Wert für die Verdampfungswärme des Monosolvats ist sicher zu klein, da die Verbindung sonst labil sein müßte. An der Messung kann der Fehler kaum liegen, denn die beiden Diagramme erfüllen die Gleichung

$$\log p = a - b \cdot \frac{1}{T} \cdot 10^4.$$

Tetramethylammoniumchlorid.

Aus dem in entsprechender Weise aufgenommenen Abbaudiagramm für Tetramethylammoniumchlorid ergeben sich für dieses Salz folgende Daten:

$(CH_3)_4NCl \cdot 2SO_2$, farblos,
Verdampfungswärme: 10·6 kcal,
Zersetzungstemperatur: +35° C,
$(CH_3)_4NCl \cdot 1SO_2$, farblos,
Verdampfungswärme: 11·1 kcal,
Zersetzungstemperatur: +88° C.

Tetramethylammoniumperchlorat.

Es existiert kein Solvat. Der Druck von 74·5 mm bei −50° C besagt, daß das Salz bei tiefen Temperaturen ziemlich schwer löslich ist.

Tetramethylammoniumsulfat.

Bei den Tensionsmessungen der Tetramethylammoniumsulfatsolvate bereitete die Druckeinstellung beim Übergang von der gesättigten Lösung zum 6-Solvat, ferner der Abbau der beiden letzten Mole SO_2 große Schwierigkeiten. Für das 2- und 1-Solvat konnten keine definierten Stufen erhalten werden. Doch spricht der besonders starke Druckabfall bei den Äquivalenzpunkten deutlich dafür, daß

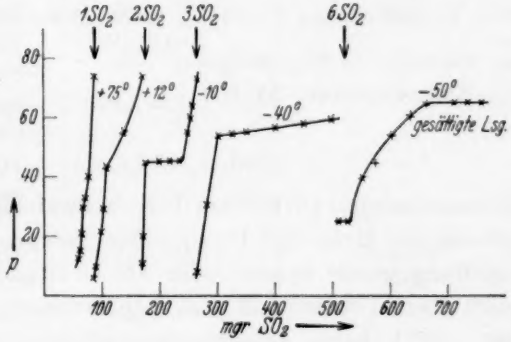

Fig. 6.

energetische Unterschiede in der Bindung der letzten drei Mole SO_2 bestehen (Fig. 6). Die Tensionsmessungen wurden mit einer Einwaage von 328·9 mg durchgeführt.

Der Abbau des letzten Moles Schwefeldioxyds wurde nicht ganz zu Ende geführt, im Rückstande mit theoretisch 52·8 mg SO_2 wurden jodometrisch 50·4 mg gefunden.

Ergebnisse: Tetramethylammoniumsulfat mit 6 Molen Schwefeldioxyd $[(CH_3)_4N]_2SO_4 \cdot 6SO_2$, hellgelb,
Verdampfungswärme: 8·53 kcal,
Zersetzungstemperatur: −2·6° C,
$[(CH_3)_4N]_2SO_4 \cdot 3SO_2$, weiß,
Verdampfungswärme: 11·7 kcal,
Zersetzungstemperatur: 27·6° C,
$[(CH_3)_4N]_2SO_4 \cdot 2SO_2$ und $-1SO_2$ ohne definierten Dampfdruck.

Antimontrichlorid.

bildet kein Solvat. Der Dampfdruck der gesättigten Lösung bei $-50°$ C beträgt 68 mm.

Chinolin.

Das System Chinolin—Schwefeldioxyd ist bereits von Hill-Fitzgerald untersucht worden, deren Befunde bestätigt werden konnten. Bei der Kondensation von Schwefeldioxyd auf dem Chinolin — Einwaage 156·8 mg — bei tiefen Temperaturen entstand anfangs ein sehr voluminöser Körper, der am nächsten Tage flüssig geworden war. Beim Abpumpen des Schwefeldioxyds hinterblieb das schon bekannte Monosolvat. Eine höhere Anlagerungsverbindung konnte auch bei tiefen Temperaturen ($-50°$ C) nicht mehr gefaßt werden.

Ergebnis: Chinolin $\cdot 1 SO_2$, hellgelb,
Schmelzpunkt: 53° C.

Jod.

Die Tensionsmessungen am System Jod—Schwefeldioxyd wurden nach der Methode von Hill und Fitzgerald[1]) vorgenommen. Auf die Druckeinstellung wurde immer mehr als 12 Stunden gewartet. Der Druck blieb aber in dieser Zeit praktisch konstant. Danach besteht oberhalb $-25°$ C keine Anlagerungsverbindung zwischen Jod und Schwefeldioxyd.

Übersicht.

Die nachfolgende Tabelle stellt die wesentlichen Ergebnisse des experimentellen Teils noch einmal übersichtlich zusammen; in sie sind auch einige Verdampfungswärmen und Zersetzungstemperaturen aus den früheren Untersuchungen von Ephraim-Kornblum und Foote-Fleischer aufgenommen.

---

[1]) A. E. Hill und Th. B. Fitzgerald, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 2598; **57** (1935) 250.

Tabelle 5. Übersicht über die Tensionsmessungen.

Substanz	Formel	Zahl der angelagerten SO_2-Moleküle	Farbe	Verdampfungswärme kcal/Mol	Zersetzungstemperatur °C
Kaliumrhodanid	$KSCN$	2	weiß	9·75	—
	(Meßreihe I)	1	hellgelb	—	—
		$^1/_2$	„	11·27	—
	$KSCN$	1	„	9·91	12·5
	(Meßreihe II)	$^1/_2$	„	11·31	49·0
Rubidiumjodid	RbJ	3	kanariengelb	10·5	15·3
Kaliumbromid	KBr	4	weiß	8·38	— 3
Tetramethylammoniumbromid	$(CH_3)_4NBr$	2	„	10·3	16
		1	„	(8·89?)	41
Tetramethylammoniumchlorid	$(CH_3)_4NCl$	2	„	10·6	35
		1	„	11·1	88
Tetramethylammoniumperchlorat	$(CH_3)_4NClO_4$	—	—	—	—
Tetramethylammoniumsulfat	$(CH_3)_4N_2SO_4$	6	hellgelb	8·53	— 2·6
		3	weiß	11·7	28
Antimontrichlorid	$SbCl_3$	—	—	—	—
Chinolin		1 (Schmelzpunkt + 53 °)	hellgelb	22·9	49
Jod	J_2	—	—	—	—

Greifswald, Chemisches Institut der Universität.

5. Oktober 1938.

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung.

XXX. Über die Spaltung der Verkleisterung in zwei Stadien; im ersten ändert sich das Röntgenspektrum, im zweiten quellen die Stärkekörner.

(Ein Beitrag zur Kenntnis der sogenannten puffed cereals.)

Von

J. R. Katz† und J. Seiberlich.

(Eingegangen am 27. 9. 38.)

Die Frage, ob bei der Verkleisterung der Stärke zuerst ein Übergang in eine neue Phase und danach Wasseraufnahme und Quellung eintritt, oder umgekehrt, wird durch Röntgenaufnahmen im ersten Sinne entschieden.

In den „paffed cereals", die durch kurzes Erhitzen an Reis, Getreide usw. mit wenig Wasser und Abschreckung hergestellt werden, ist die neue Phase gebildet ohne erhebliche Verkleisterung.

1. Was ist primär, der Phasenübergang oder die Quellung?

In der XVI. Abhandlung[1]) dieser Reihe wurde die Frage diskutiert, was primär ist bei der Verkleisterung. Ist es der Übergang der Stärke in eine andere Phase (im Sinne der Phasenlehre), die ein anderes Röntgenspektrum aufweist? Dann muß man weiter annehmen, daß diese neue Modifikation der Stärke ein größeres Quellungsvermögen besitzt als die alte. Oder ist die Quellung das Primäre, indem ein gewisser Grad von Quellung notwendig ist, bevor die Stärke sich überhaupt in die andere Modifikation umlagern kann? Diese Umlagerung wäre dann die sekundäre Folge einer primären Quellung.

Wir haben jetzt in dieser Frage eine neue Begründung für die Annahme gefunden, daß der Phasenübergang die primäre Änderung ist. Wir werden diese Ansicht in der vorliegenden Abhandlung entwickeln. Aber bevor wir dazu übergehen, möchten wir diejenigen Argumente in Erinnerung bringen, die frühere Abhandlungen dieser Reihe für die eine oder die andere dieser beiden Annahmen gebracht haben. Dadurch wird die Tragweite der diesmal gebrachten Gründe klarer hervortreten. Um so mehr, weil es notwendig ist, in einer langen Reihe von Abhandlungen — wie die vorliegende — von

[1]) XVI. Abhandlung dieser Reihe: Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 334.

Zeit zu Zeit den jeweiligen Stand der grundlegenden Probleme zusammenfassend darzustellen.

Für die Annahme, daß der Phasenübergang der primäre Vorgang ist, sprechen dann die folgenden Argumente:

a) In der XVI. Abhandlung wurde gezeigt, daß verkleisterte und nachher retrogradierte Stärke — bei welcher die gewachsene Struktur des natürlichen Stärkekorns weitgehend zerstört worden ist — beim Erhitzen mit Wasser den für die Verkleisterung charakteristischen Übergang in ein anderes Röntgenspektrum besitzt. Und zwar geschieht dieser Übergang bei einer viel niedrigeren Temperatur als für die gleiche Art nativer Stärke; die Verkleisterungstemperatur (mit dem Röntgenspektrum des Verkleisterungsintervalls als Kriterium) bei der Wiederverkleisterung liegt etwa 16° bis 25° niedriger als bei der nativen Stärke[1]).

Es wurde die Arbeitshypothese entwickelt, daß die Verkleisterung von zwei Faktoren bedingt wird: von einem Phasenübergang einer kristallinischen Phase in eine größere (weil wasserreichere) Phase und vom Brechen einer quellungshemmenden gewachsenen Struktur. Das Zusammenwirken dieser beiden Faktoren würde die Höhe der Verkleisterungstemperatur bedingen.

Bei der Verkleisterung nehmen die Stärketeilchen an Volumen zu und werden dabei durch eine gewachsene Struktur gehemmt. Dieselbe muß brechen bzw. irreversibel gedehnt werden, bevor Phasenübergang und Volumvergrößerung stattfinden kann[2]).

b) In der XXVI. Abhandlung dieser Reihe[3]) wurde nachgewiesen, daß vorheriges Austrocknen von Kartoffelstärke (nach Wiederaufnahme des hygroskopischen Wassers an der Luft) eine starke Erniedrigung der mittleren Verkleisterungstemperatur eines Musters Kartoffelstärke gibt. Dieselbe beträgt je nach den Umständen 1·5° bis 4° (und mehr). Wäre die Quellung die primäre Änderung bei der Verkleisterung, so hätte man eine Erhöhung der

[1]) Freilich ist bei dem oben beschriebenen Versuch zu bedenken, daß die einmal verkleisterte und dann retrogradierte Stärke viel mehr Wasser aufnimmt als die native Stärke; man hat daher auch mit dem Einfluß eines viel größeren Wassergehaltes zu tun, und das Problem mag daher komplizierter liegen, als in der XVI. Abhandlung angenommen wurde. [2]) Diese Vorstellung wurde von J. R. Katz und E. A. Hanson schon in einer vorläufigen Mitteilung (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **51** (1932) 1207) beschrieben. [3]) XXVI. Abhandlung dieser Reihe: Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 405.

mittleren Verkleisterungstemperatur erwarten müssen. Denn es ist eine allgemeine Erfahrung bei quellbaren Substanzen, daß sie, wenn sie einmal ausgetrocknet gewesen sind, nachher weniger Wasser aufnehmen. Sie hätten also eine höhere Temperatur gebraucht, bevor die Verkleisterung aufgetreten wäre.

Da aber experimentell gefunden wurde, daß die mittlere Verkleisterungstemperatur erniedrigt wird durch vorheriges Trocknen der Stärke, wird die Theorie, daß die Quellung der primäre Prozeß bei der Verkleisterung sei, von den Versuchen nicht bestätigt.

Dagegen läßt sich die Erniedrigung der Verkleisterungstemperatur gut erklären, wenn man annimmt, daß durch das vorherige Austrocknen und durch die nachfolgende Wiederaufnahme des hygroskopischen Wassers an der Luft Änderungen in den Micellen und in den Molekülen der Stärke aufgetreten sind. Die micellaren Veränderungen wären vergleichbar mit dem Verwittern von Kristallen. Die molekularen, bei denen die Stärke Reduktionsvermögen bekommt, wären eventuell vergleichbar mit dem Übergang von Stärke in weißes Dextrin[1]).

Während diese beiden Argumente entschieden dafür sprechen, daß der Phasenübergang der primäre Prozeß der Verkleisterung ist, sprechen andere dafür, daß eine gewisse Menge Wasser vorhanden sein muß, um den Phasenübergang zu ermöglichen. Wir wollen dabei annehmen, daß der Phasenübergang von der Änderung des Röntgenspektrums angezeigt wird.

Daß eine gewisse Menge Wasser vorhanden sein muß, damit der Phasenübergang stattfinden kann, dafür sprechen folgende Gründe:

a) In der XX. und in der X. Abhandlung dieser Reihe wurde der Nachweis geführt, daß eine lufttrockene Weizenstärke nicht verkleistert, wenn sie zuvor auf 100° C im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wurde. Man muß dem hygroskopischen Wasser der lufttrockenen Stärke (etwa 12 bis 15%) Extrawasser zusetzen, wenn man die Umlagerung der nativen Stärke in die verkleisterte Modifikation herbeiführen will. Diese — welche dem ersten Stadium der Verkleisterung entspricht — läßt sich durch das Zusammengehen der folgenden drei Änderungen charakterisieren:

1. Das *A*-Spektrum der nativen Stärke geht über in das *V*-Spektrum der (im ersten Grade der Verkleisterung ver-

[1]) Siehe Ausführlicheres darüber in der XXVI. Abhandlung dieser Reihe: Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 405.

kleisterten) Stärke. Zur kompletten Umsetzung scheinen etwa 45 bis 50% Wasser der lufttrockenen Stärke zugefügt werden zu müssen. Sonst tritt eine Überlagerung von *V*- und *B*-Spektren auf, weil gewisse Stärkekörner noch unverändert geblieben sind, während in anderen sich die Stärke bereits umgesetzt hat in die verkleisterte Modifikation (Phasenübergang).

2. Das Quellvermögen (Dekantatvolum) des Stärkemusters nimmt entsprechend zu; offenbar hat die Modifikation mit *V*-Spektrum ein größeres Wasserbindungsvermögen als die Modifikation mit *A*-Spektrum (native Weizenstärke).

Offenbar hat die Modifikation mit *V*-Spektrum ein größeres Quellungsvermögen als die mit *A*-Spektrum, denn nicht nur war eine gewisse Wassermenge notwendig, um überhaupt den Übergang der nativen Stärke in die zum ersten Grade verkleisterte zu ermöglichen, sondern überdies bindet sie jetzt eine viel größere Menge Quellungswasser. Beim Backen des Brotes z. B. verschwindet das freie Wasser des Teiges und wird als Quellungswasser durch die verkleisterte Stärke gebunden.

3. Die Menge in kaltem Wasser löslicher Stärke nimmt bei dieser Verkleisterung nicht unerheblich zu. Es handelt sich dabei — wie gesagt — eher um eine Zunahme der Menge löslicher Stärke als um eine Zunahme der Löslichkeit der Stärke.

Wie die Menge Wasser, die man mindestens zufügen muß, um Verkleisterung zu bekommen, von der Temperatur abhängt, ist leider noch nicht untersucht.

b) In der Verkleisterung, die bei großem Übermaß von Wasser (1 Stärke auf 20 Wasser) als Endzustand untersucht wird, gibt es anscheinend im Anfange der Verkleisterung ein Stadium, wo Quellung unter Verlust der Anisotropie aber ohne Änderung des Röntgenspektrums vorliegt. Erst bei weiterer Erhitzung ändert sich das Röntgenspektrum.

c) Bekanntlich kann Stärkekleister so hergestellt werden, daß man die Stärke zunächst mit $^1/_4$ oder $^1/_5$ des verwendeten Wassers bei Zimmertemperatur quellen läßt, und daß dann der übrige Teil des Wassers siedend zugefügt wird. Vor kurzem haben wir nämlich den Nachweis erbracht, daß die Intensität der Verkleisterung stark von der Einweichungszeit bei Zimmertemperatur abhängt. Je länger die Einweichungszeit, um so stärker die Intensität der

Verkleisterungsquellung. Ja, bei Maisstärke, die weniger quillt bei der Verkleisterung als Kartoffelstärke, verliert ein Teil der Körner bei 100° C sogar ihre typische Anisotropie nicht (schwarzes Kreuz zwischen gekreuzten Nicols). Dieser Versuch zeigt unserer Ansicht nach klar, daß auch im zweiten Grade der Verkleisterung eine gewisse Menge Wasser notwendig ist, um eine vollständige Verkleisterung zu erzielen[1]).

Diese beiden Erfahrungen legen die Annahme nahe, daß die beiden vorhergenannten Hypothesen sich nicht ausschließen, sondern, daß zwar das Wesen der Verkleisterung ein Phasenübergang ist, der (z. B. mittels des Röntgenspektrogramms) nachgewiesen werden kann, daß aber die Stärke eine gewisse Menge Wasser enthalten muß (mehr als im lufttrockenen Zustande), wenn die Umsetzung in die andere Modifikation möglich sein soll.

Mit dieser Auffassung decken sich alle unsere bisherigen Erfahrungen.

Wir haben jetzt danach gesucht, ob es nicht möglich ist, die Erhitzung so zu leiten, daß man ein Produkt bekommt, das zwar die Änderung des Röntgenspektrums aufweist, aber dennoch ein lufttrockenes Produkt ist, das nie zu Blasen gequollen hat, das aber in der Berührung mit kaltem Wasser zu Blasen verquillt, die denen bei der Verkleisterung entstehenden entsprechen.

Wenn man nach so einem Präparat sucht, muß man sich vor allem vergewissern, daß man ein verkleistertes und nicht ein dextriniertes Präparat in Händen hat. Denn auch ein durch Erhitzen in Pyrodextrin umgewandeltes Stärkepräparat quillt Blasen auf. In Maranta und Tapioka z. B. werden beim Quellen des in Pyrodextrin umgewandelten Stärkekorns einzelne Blasen gebildet. Es ist daher notwendig, sorgfältig zu untersuchen, ob ein durch Erhitzen in Wasser quellbar gewordenes Stärkekorn beim Quellen in Wasser verkleistert oder sich in Pyrodextrin umsetzt. Nur ein verkleistertes Präparat, das bei der Verkleisterung zwar ein *V*-Spektrum bekommen hat aber nie zu Blasen aufgequollen gewesen ist, das aber in Berührung mit kaltem Wasser zu Blasen aufquillt, wäre beweiskräftig.

[1]) Diese Versuche werden später an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden.

2. Substanzen, durch Erhitzen von Stärke gewonnen, die im lufttrockenen Zustande ein *V*-Spektrum aufweisen.

Wird lufttrockene Stärke zuerst gründlich bei Zimmertemperatur getrocknet (im Vakuumexsiccator über P_2O_5) und dann im trockenen Luft- oder Stickstoffstrom erhitzt, so erfährt die Stärke eine chemische Änderung[1]), wodurch die wasserunlöslichen und relativ wenig quellbaren Stärkekörner wasserlöslich geworden sind. Bei Hemmung der Quellung durch Zufügen einer nicht quellenden Flüssigkeit wie Alkohol sind sie viel stärker quellbar geworden als vor dem Erhitzen.

Freilich ist ihr Röntgenspektrum dabei unscharf geworden (und bleibt unscharf auch nach der Aufnahme des hygroskopischen Wassers). Dabei nimmt die Stärke bedeutend weniger Wasser an der Luft auf als vor dem Erhitzen. Das beruht hier wohl zum Teil auf der Veränderung der Moleküle durch die Umsetzung von Stärke in Pyrodextrin, zum anderen Teil darauf, daß infolge der Hysterese die einmal ausgetrocknete Substanz an der Luft nicht mehr so viel Wasser aufnimmt wie vor dem Austrocknen.

Aber, wie unscharf diese Spektra auch sein mögen, sie sind immer noch Spektra der nativen Stärke (wenn auch in unscharfer Form) aber keine *V*-Spektra.

Ob man beim schnellen Erhitzen auf 180° bis 200° C auch *V*-Spektra bekommen kann? Das ist tatsächlich der Fall, und zwar dann, wenn man eine etwas angefeuchtete Stärke (oder stärkehaltigen Samen) schnell auf genügend hohe Temperatur erhitzt. Freilich besteht die Gefahr, daß dabei die Modifikation mit *V*-Spektrum chemisch umgewandelt und in pyrodextrinartige oder caramelartige Substanzen umgewandelt wird.

Zweitens besteht die Gefahr, daß beim Abkühlen des erhitzten wasserhaltigen Musters etwas Wasser kondensiert und daß dieses flüssige Wasser dann die Stärke verkleistert oder sonstwie in der Hitze verändert. Es ist daher notwendig, aus dem erhitzten Produkt das Wasser zu entfernen, bevor man anfängt die Substanz abzukühlen.

Solche Produkte werden nun seit längerer Zeit technisch hergestellt und zwar aus Mais- und Weizensamen. Dieselben werden

[1]) Und möglicherweise (eventuell sekundär) eine Schwächung der gewachsenen Struktur.

nach ANDERSEN[1]) kurze Zeit mit ein wenig Wasser eingeweicht (so daß die Menge hygroskopischen Wassers etwas erhöht wird), dann in einer gut geschlossenen Metallröhre auf hohe Temperatur erhitzt, dann wird plötzlich die Röhre geöffnet, die Samenkörner werden durch den sich entwickelten Wasserdampf aufgeblasen und in einen der Röhre gegenüberstehenden Behälter gespritzt. Dabei verlieren sie ihr hygroskopisches Wasser zum größten Teil. Die Menge Wasser, die sie bei diesem Prozeß enthielten, war so klein, daß die Stärkekörner nicht zu Blasen aufquellen konnten. Dagegen sind in diesen Samen auch die Stärkekörner aufgeblasen worden, so daß die gewachsene Struktur derselben in den üblichen technischen Produkten weitgehend zerstört ist.

So behandelte Reis- bzw. Weizensamen werden von der Quaker Oats Co als „puffed cereals" (puffed rice, puffed wheat) in den Handel gebracht und bilden in den Vereinigten Staaten von Amerika (mit Sahne oder Milch angerichtet) eine bekannte Frühstücksspeise. Auch Mehle und andere Stärkearten sind nach diesem Verfahren behandelt worden, um sie wasserlöslich zu machen. Als Temperatur des Erhitzens wird in der Patentschrift 100° C angegeben.

3. Das Röntgenspektrum der Stärke in den „puffed cereals".

Reis und Maiskörner, die diese Behandlung erlitten haben, standen uns für diese Versuche in der technisch gebräuchlichen Form zur Verfügung. Das vorher massive Samenendosperm war zu einer hochgradig porösen Substanz aufgeblasen. Das Volum der Reis- und Weizenkörner hatte sich dabei auf ein mehrfaches vergrößert, schätzungsweise um das vier- bis achtfache.

Wird das Endosperm dieser porösen Körner zusammengepreßt, so lassen sich aus denselben ziemlich massive Stäbchen bilden, die sich gut für die Röntgenaufnahmen eignen. Sie geben ein typisches *V*-Spektrum, das stark demjenigen von alkoholentwässerter Brotkrume ähnelt. Nur sind die Kristallinterferenzen noch etwas schärfer wie dort.

Der Eiweißgehalt des Endosperms stört dabei nicht merklich, ähnlich und aus ähnlichem Grunde wie bei der Brotkrume. Die Menge Eiweiß ist im Vergleich mit der Menge Stärke zu klein, um sich im Röntgenspektrum geltend zu machen.

[1]) U. S. P. 707892.

Über das thermische Verhalten mancher für die analytische Praxis wichtiger Verbindungen.

II. CaC_2O_4 und SrC_2O_4.

Von

B. Sagortschew.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 10. 38.)

Mit Hilfe der Emaniermethode wurde die Zersetzung von $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ und $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ mit steigender Temperatur untersucht und das folgende festgestellt: Beide Salze erleiden eine analoge Umsetzung beim allmählichen Erhitzen bis 1000° C. Zuerst erfolgt die Kristallwasserabgabe beider Verbindungen, die aber bei den einzelnen Oxalaten in verschiedener Weise stattfindet. Dann zersetzen sich die wasserfreien Oxalate in entsprechende Carbonate, und endlich gehen die Carbonate in die Oxyde über. Dabei ist der Übergang von $CaCO_3$ in CaO schon bei 650° C beendet, während die Zersetzung des $SrCO_3$ sogar bei 1000° C noch nicht vollkommen stattgefunden hat.

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden an Hand der Emaniermethode von O. Hahn ausgeführt. Das Wesen und die Anwendbarkeit der erwähnten Methode zur Untersuchung von thermischen Vorgängen sind schon vielfach und von verschoiedenen Autoren beschrieben worden[1]), deshalb werde ich hier nur die Ergebnisse der Untersuchungen über das thermische Verhalten von Calcium- und Strontiumoxalaten darlegen.

Calciumoxalat.

Das wichtigste Verfahren für die gewichtsanalytische Bestimmung des Ca^{2+} ist sein Fällen als Calciumoxalat und die Umsetzung des Oxalats bei hoher Temperatur in CaO. Es ist dabei speziell nicht untersucht worden, wie und bei welcher Temperatur das Oxalat in Oxyd übergeht. Deshalb habe ich den Mechanismus dieses Vorganges näher untersucht, was mit Hilfe der Emaniermethode sehr bequem erfolgen kann.

[1]) O. Hahn und V. Senftner, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 191. R. Mumbrauer, Z. physik. Chem. (A) **172** (1934) 64. R. Jagitsch, Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 49. B. Sagortschew, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 295; **177** (1936) 235; **182** (1938) 31. H. Kittel, Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 81. R. Jagitsch, Z. phys. Chem. (B) **33** (1936) 196. K. E. Zimens, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 231, 241. Clara Lieber, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 153 u. a. m.

Herstellung und analytische Prüfung der Präparate.

Präparat 1. Durch Fällen von $CaCl_2$-Lösung mit überschüssigem $(NH_4)_2C_2O_4$ in Anwesenheit von NH_4Cl, in der Hitze hergestellt. EmV = 3·06%.

Präparat 2. Aus denselben Lösungen wie Präparat 1 in der Hitze, aber langsam (in 10 bis 15 Minuten) gefällt. EmV = 2·80%.

Präparat 3. Wie Präparat 1, aber statt in Anwesenheit von NH_4Cl, aus 1%iger CH_3COOH gefällt. EmV = 1·66%.

Präparat 4. 2 *g* vom Präparat 3 wurden in HCl gelöst, die Lösung wurde auf etwa 200 cm³ verdünnt und zu ihr in der Siedehitze $(NH_4)_2C_2O_4$ hinzugefügt. Der Niederschlag war grobkristallinisch, aber inaktiv.

Präparat 5. Hergestellt durch Fällen von 100 cm³ einer, bei Zimmertemperatur gesättigten Oxalsäurelösung, mit 1 g $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, in 20 cm³ gelöst. Die Oxalsäure ist in großem Überschuß vorhanden. Kalte Fällung. EmV = 0·49%.

Präparat 6. Genau wie Präparat 1 hergestellt. EmV = 1·94%.

Vor jeder Fällung wurde zu den Lösungen, die Ca^{2+} enthielten, *ThX* gegeben. Die Niederschläge wurden 7 bis 8 Stunden nach der Fällung filtriert, sorgfältig gewaschen, an der Luft einige Tage getrocknet und analysiert.

Das Calcium wurde gewichtsanalytisch als CaO, die C_2O_4-Gruppe maßanalytisch mit $KMnO_4$ bestimmt. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Analyse.

Präp. Nr.	1	2	3	5	6	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$
Ca%	59·25	59·46	59·51	58·74	59·45	60·24
C_2O_4%	—	27·35	27·35	26·49	27·25	27·43

Aus der Tabelle sieht man, daß die analytischen Ergebnisse sowohl für das Calcium als auch für die C_2O_4-Gruppe etwas niedriger als die theoretischen, aber äquivalent zueinander sind. D. h., die Präparate enthalten etwas mehr als 1 Mol Kristallwasser, vielleicht mechanisch okludiert. Die C_2O_4-Menge im Präparat 5 ist relativ etwas größer als die Ca-Menge. Dieses Präparat enthält etwas saures Calciumoxalat.

Es wurde weiter experimentell erwiesen, daß die bei verschiedenen Bedingungen im $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ mitgefällte *ThX*-Menge sehr verschieden ist. Präparat 4 enthält sogar gar kein *ThX*. (Deshalb wurde es weder analytisch noch thermisch untersucht.) Man muß also annehmen, daß, wie beim $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$[1]), das *ThX* an das $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ adsorptiv angelagert wird.

[1]) B. Sagortschew, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 37.

Thermische Untersuchung der Präparate.

Mit Ausnahme des Präparats 5, das auch in analytischer Beziehung Besonderheit zeigte, ist das thermische Verhalten sämtlicher Präparate gleich (Fig. 1). Aus der EmV-Kurve und aus der Wägung der Präparate bei Unterbrechung der Erhitzung an verschiedenen wichtigen Punkten der Kurve ergibt sich folgender Mechanismus des Zersetzungsvorganges.

1. Über 150° C beginnt eine allmähliche Abgabe des Kristallwassers. Dieser Vorgang geht mit einer konstanten, nicht steigenden Geschwindigkeit vor sich, im Gegensatz zu anderen Fällen, wo ein

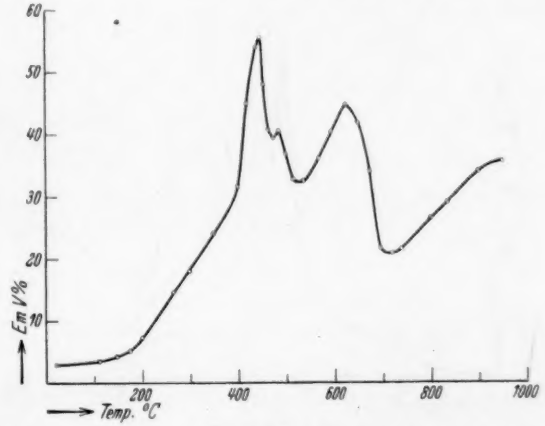

Fig. 1. Thermisches Verhalten von $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ (Präparate 1, 2, 3, 4 und 6).

Anstieg derselben mit Zunahme der Temperatur beobachtet wird. Deshalb zeigt hier die Kurve kein Maximum. Außerdem beginnt bei den Versuchsbedingungen die Zersetzung des CaC_2O_4 in $CaCO_3$ schon bevor die Kristallwasserabgabe beendet ist, was wiederum das Auftreten eines Maximums hindert. Wenn man aber die Erhitzung isotherm bei 200° C führt, erhält man nach 1 Stunde reines CaC_2O_4. Das letztere ist sehr hygroskopisch und geht in feuchter Luft bald wieder in $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ über.

2. Bei weiterer Erhitzung steigt und fällt das EmV, was mit der Umsetzung des CaC_2O_4 in $CaCO_3$ verbunden ist. Zwischen dem Maximum (450° C) und dem Minimum (525° C) wurde ein kleines, aber für sämtliche Präparate charakteristisches Maximum beobachtet. Unterbricht man die Erhitzung bei dem Minimum (525° C) und wägt,

so ist das Gewicht des Präparats etwa 2·5% niedriger als reinem $CaCO_3$ entspräche. Der erwähnte kleine Effekt steht, wie es scheint, in Zusammenhang mit der Zersetzung einzelner $CaCO_3$-Molekeln, welche vielleicht in der Nähe von „Lockerstellen" im Kristallgitter liegen und besonders zersetzungsfähig sind.

3. Nach der Zersetzung des CaC_2O_4 beginnt das $CaCO_3$ in CaO überzugehen, was wiederum mit einem Maximum verbunden ist. Das darauf folgende Minimum rührt von der Rekristallisation des CaO her. Das Volumen des Präparats ist nach der Erhitzung wirklich bedeutend kleiner geworden. Erhitzt man isotherm bei 650° C (das zweite kräftige

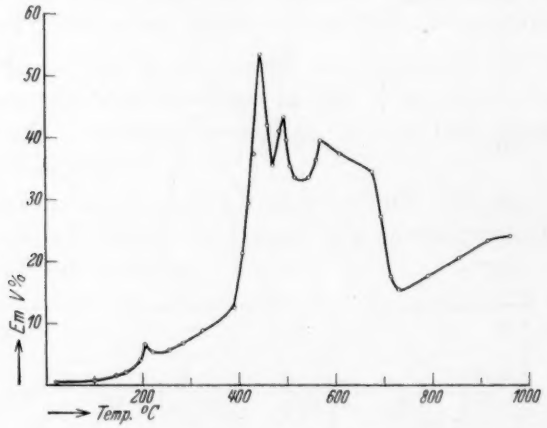

Fig. 2. Thermisches Verhalten von $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ (Präparat 5).

Maximum) während 3 Stunden, so geht das $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ vollständig in CaO über.

4. Der letzte Anstieg des EmV, über 700° C steht in Zusammenhang mit der thermischen Lockerung des CaO-Gitters, da bei weiterer Erhitzung, bis 1000° C, keine Gewichtsänderung des Präparats stattfindet.

Die EmV-Kurve des Präparats 5 weicht, wenn auch nicht wesentlich, von den Kurven anderer Präparate ab (Fig. 2). Es tritt nämlich ein schwaches Maximum gegen 200° C auf, welches, wie es scheint, von der Zersetzung der Oxalsäure, die das Präparat verunreinigt, herrührt.

Mit Hilfe der Emaniermethode fand K. E. Zimens, daß die Zersetzung des $CaCO_3$ in CaO bei 910° C stattfindet. Aus meinen

Untersuchungen ist zu ersehen, daß sich das aus $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ erhaltene $CaCO_3$ schon bei 650° C zersetzt. Der erwähnte Autor benutzt aber als emanationsführendes Gas CO_2 und nicht Luft wie ich. Aus diesem Grunde ist der Unterschied in den Zersetzungstemperaturen leicht zu erklären. Die Zersetzung ist ein Gleichgewichtsvorgang, und während das CO_2 am Gleichgewicht teilnimmt, ist die Luft ein ganz indifferentes Gas.

Versuche, die ich mit CO_2 ausgeführt habe, bestätigen die Ergebnisse von ZIMENS. Wie aus der Kurve der Fig. 3 ersichtlich ist, sind

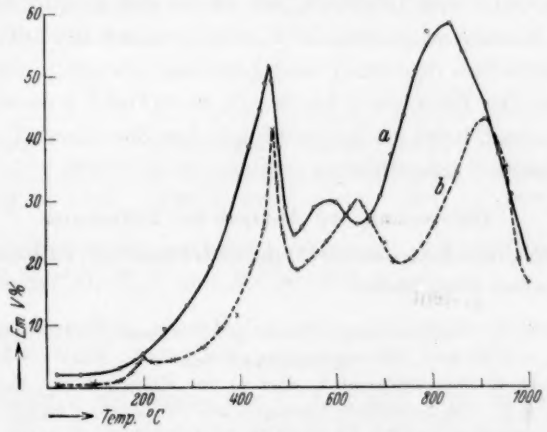

Fig. 3. Thermisches Verhalten von Calciumoxalat in CO_2-Strom (a-Präparat 6, b-Präparat 5).

diese Teile der Kurve, welche die Kristallwasserabgabe und die Zersetzung des CaC_2O_4 umfassen, ganz identisch mit denen der Fig. 1, da sowohl das CO_2 als auch die Luft für diese Vorgänge indifferente Gase sind. Die Zersetzung des $CaCO_3$ findet aber bei ungefähr 900° C statt. Außerdem ist das schwache Maximum, welches mit der Zersetzung von 2·5% $CaCO_3$ verbunden ist, nach rechts verschoben, wie es auch zu erwarten war.

Strontiumoxalat.

Analog dem Calcium wird das Strontium gewichtsanalytisch ebenso als Strontiumoxalat gefällt und als SrO gewogen. Die Literaturangaben bezüglich des Kristallwassergehaltes des Strontiumoxalats widersprechen sich. Nach SOUCHAY und LENSSEN[1]) enthält das aus

[1]) SOUCHAY und LENSSEN, Liebigs Ann. Chem. **102** (1857) 35.

einem Strontiumsalz und Alkalioxalat in der Hitze hergestellte *Sr*-Oxalat 2 Mol, manchmal aber auch 2·5 Mol Kristallwasser. Bei denselben Bedingungen enthält die in der Kälte hergestellte Verbindung 5 Mol Wasser. Nach KARLOVSZKY[1]) erhält man im letzten Falle ein Gemisch von triklinem *Sr*-Oxalat, mit 1 Mol, und tetragonalem, mit 3 Mol Kristallwasser. WICKE[2]) erhält ein *Sr*-Oxalat mit 5 Mol Wasser bei der Zugabe von wenig $H_2C_2O_4$ zu konzentrierter Lösung von $SrCl_2$ oder $Sr(NO_3)_2$.

Die Verbindung mit 2 Mol Wasser behält das letzte sogar bei 100° C (SOUCHAY und LENSSEN, loc. cit.). Der Fünfhydrat gibt sein erstes Mol Wasser schon bei 60° C, zwei weitere bei 100° C und den Rest bei 150° C ab (SOUCHAY und LENSSEN, loc. cit.). Bezüglich des Mechanismus der Zersetzung des SrC_2O_4 in *SrO* fehlt jedwede Literaturangabe. Deshalb habe ich im nachfolgenden die nähere Untersuchung dieses Vorganges ausgeführt.

Herstellung und Analyse der Präparate.

Die nach der Emaniermethode untersuchten Präparate wurden folgendermaßen hergestellt:

Präparat 1. Durch Fällen von $SrCl_2$-Lösung, in Anwesenheit von NH_4Cl in der Hitze, mit heißem, überschüssigem $(NH_4)_2C_2O_4$. EmV = 0·34%.

Präparat 2. Wie Präparat 1, aber in der Kälte gefällt. EmV = 1·13%.

Präparat 3. Aus denselben Lösungen wie Präparate 1 und 2, aber langsam (innerhalb 10 Minuten) gefällt. Trotz der langsamen Fällung ist aber der Niederschlag, wie auch sein EmV zeigt, nicht grobkristallinisch. EmV = 1·22%.

Präparat 4. Wie Präparat 1, aber in Abwesenheit von NH_4Cl gefällt. EmV = 0·60%.

Präparat 5. Nach BRUNS[3]) hergestellt: 1·77 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ wurden in etwa 140 cm³ Wasser gelöst. Zu der Lösung wurde in der Kälte 1·87 g $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ in 14 cm³ gelöst, gegeben. Das Äquivalentverhältnis $C_2O_4^{2-} : Sr^{2+}$ ist 2:1. Bei öfterem Umrühren begann das Gemisch erst nach einigen Minuten auszukristallisieren. EmV = 0·78%.

Präparat 6. Genau wie Präparat 5 hergestellt, nur nach dem Mischen der Lösungen wurde ruhig auskristallisieren gelassen. EmV = 0·46%.

Präparat 7. — $Sr(NO_3)_2$. — Beim vorsichtigen Eindunsten einer *ThX*-haltigen $Sr(NO_3)_2$-Lösung hergestellt. Da das Präparat hygroskopisch ist, wurde sein EmV nicht bestimmt.

Sämtliche Präparate wurden in Anwesenheit von *ThX* hergestellt. Nach meinen Versuchsprotokollen, die ich hier nicht mitteilen will,

[1]) KARLOVSZKY, GMELINS Handb. anorg. Chem. 7. Aufl. Bd. II, Abt. 2, S. 180.
[2]) WICKE, Liebigs Ann. Chem. **90** (1854) 103. [3]) G. BRUNS, Z. anorg. allg. Chem. **95** (1916) 194.

ist das *ThX* im Strontiumoxalatkristall nicht homogen verteilt, sondern wiederum, wie beim $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, durch Adsorption angelagert. Einige Stunden nach der Herstellung wurden die Präparate filtriert, sorgfältig gewaschen, an der Luft getrocknet und analysiert.

Das Strontium und das Kristallwasser wurden in der gleichen Probe bestimmt. Das Kristallwasser durch Trocknen der Präparate bei 160° C, das Strontium durch gelinde Erhitzung bis zum konstanten Gewicht, wobei reines $SrCO_3$ entsteht. Die C_2O_4-Gruppe wurde maßanalytisch bestimmt. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, stellen die Präparate 1, 2, 3 und 4 reines $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ dar.

Präp. Nr.	1	2	3	4	5	6	$SrC_2O_4 \cdot H_2O$	$SrC_2O_4 \cdot 2H_2O$
Sr%	45·25	—	45·24	45·25	42·86	44·92	45·25	41·40
C_2O_4%	—	45·52	45·53	45·53	43·23	45·23	45·44	41·57
H_2O%	9·32	—	9·30	9·32	13·48	9·71	9·31	17·03

Die nach Bruns hergestellten Präparate (5 und 6) scheinen ein Gemisch von $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ und $SrC_2O_4 \cdot 2H_2O$ zu sein.

Die thermische Untersuchung der Präparate und Besprechung der Ergebnisse.

Das Verhalten der Präparate 1, 2, 3 und 4 bis etwa 600° C ist das gleiche. Das Kristallwasser entweicht bei ungefähr 150° C. Die Wasserabgabe geht nicht wie beim $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ vor sich, sondern ist mit dem Auftreten eines Maximums in der EmV-Kurve verbunden (siehe die Kurven der Fig. 4). Im Gegensatz zum Calciumoxalat ist auch das wasserfreie *Sr*-Oxalat gar nicht hygroskopisch.

Über 400° C beginnt die Zersetzung des SrC_2O_4 in $SrCO_3$. Dieser Vorgang zeigt ein Maximum bei 500° C, dann rekristallisiert das erhaltene $SrCO_3$, und deshalb fällt das EmV auf ein Minimum herab. Der verschiedene Gang der Kurven über 600° C ist schwer zu erklären. Zweifellos ist er mit der Zersetzung des $SrCO_3$ in *SrO* verbunden. Dieser letztere Vorgang beginnt gegen 800° C, doch ist sogar noch bei 1000° C unzersetztes $SrCO_3$ vorhanden. Trotzdem fällt über 900° C das EmV ab. Man muß annehmen, daß gleichzeitig mit der Zersetzung des $SrCO_3$ auch eine Rekristallisation des erhaltenen *SrO* vor sich geht. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges, die anfänglich klein ist, steigt über 900° C schnell an, deshalb fällt das EmV ab. Die Präparate 2 und 3, welche kalt gefällt wurden, sind feiner kristallinisch,

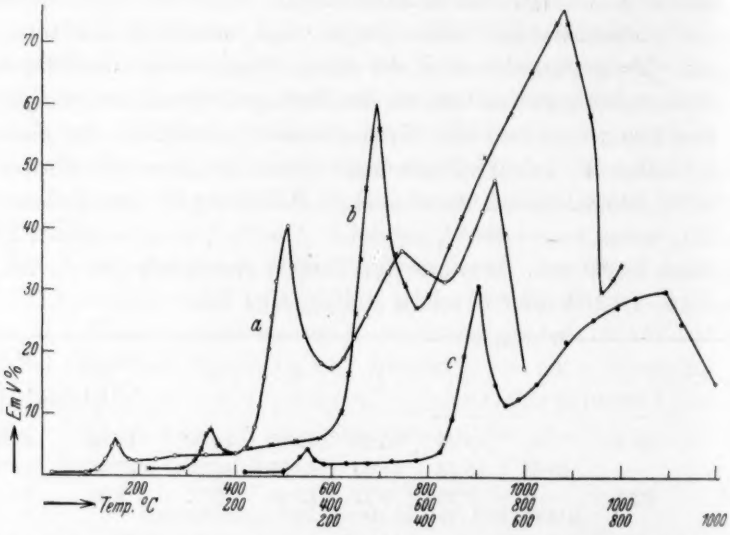

Fig. 4. Thermisches Verhalten von $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ (*a*-Präparat 1, *b*-Präparate 2 und 3, *c*-Präparat 4).

was unter anderem auch aus ihrem EmV zu ersehen ist. Die erwähnte Rekristallisation beginnt bei ihnen früher und ist auch früher zu Ende. Deshalb tritt hier noch ein Minimum bei 900° C auf. Der Anstieg des EmV nach diesem Minimum hängt mit der Zersetzung der letzten Menge $SrCO_3$ zusammen.

Die EmV-Kurven der Präparate 5 und 6 weichen nur unter 100° C von den Kurven anderer Präparate ab (siehe Fig. 5). Es tritt

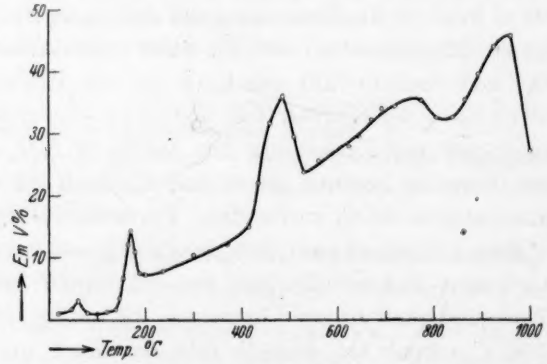

Fig. 5. Thermisches Verhalten von Strontiumoxalat (Präparate 5 und 6)

nämlich noch ein Maximum bei 60° C auf, das mit dem Entweichen jener Menge Wassers verbunden ist, die mehr als 1 Mol in den Präparaten ist. Wenn man annimmt, das diese Präparate eine Mischung von Mono- und Dihydrat sind, so hängt dieses Maximum mit der Abgabe des ersten Mol Wassers des Dihydrats zusammen. Weiter ist nur noch Monohydrat vorhanden, deshalb sind die Kurven der Präparate 5 und 6 über 100° C ganz analog denen der anderen Präparate.

Interessant ist auch das Verhalten der Präparate bei wiederholter Erhitzung (siehe Fig. 6). Das EmV bleibt bei hohen Temperaturen nicht konstant, sondern zeigt ein Maximum zwischen 350° und

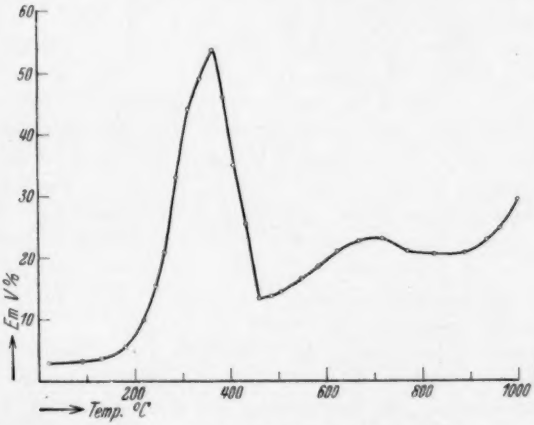

Fig. 6. Thermisches Verhalten bei wiederholter Erhitzung der bis 1000° C erhitzten Präparate von Strontiumoxalat.

400° C. Spezielle Versuche, welche mit einem *SrO*, hergestellt aus aktivem $Sr(NO_3)_2$ (Präparat 7) ausgeführt wurden, zeigten, daß dieser Effekt mit keiner Molekularumwandlung des *SrO* in Zusammenhang steht. Es wurde andererseits festgestellt, daß das Gewicht von Präparaten, welche bis 1000° C erhitzt worden sind, beim Stehenlassen derselben im Exsiccator über konzentrierter H_2SO_4 und frisch geschmolzenem *KOH* wächst. Man muß also annehmen, daß der erwähnte Effekt mit der Abgabe jenes CO_2 verbunden ist, welches trotz aller Vorsichtsmaßnahmen, nach der ersten Erhitzung von den Präparaten irgendwie adsorbiert worden ist.

Sofia, Chemisches Institut der Universität.

September 1938.

Bücherschau.

Forschung und Prüfung 50 Jahre Physikalisch-Technische Reichsanstalt. Herausgegeben von J. Stark. Leipzig: S. Hirzel 1937. VII und 309 S. 10.— RM., Lw. 12.— RM.

Selbst für jemanden, der wie der Referent mehr als 25 Jahre an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt tätig gewesen ist, bietet die Festschrift viel Interessantes. Aus dem I. und II. Teil, der die Aufgaben und die Geschichte der Gründung der Reichsanstalt betrifft, ist besonders die großzügige Tat von Werner v. Siemens hervorzuheben, der in uneigennütziger Weise das Grundstück im Werte von mehr als einer halben Million RM. zur Verfügung stellte, um das Entstehen der Reichsanstalt zu ermöglichen. Die Aufgabe der Reichsanstalt wurde schon bei der Gründung dahin festgelegt, daß sie einerseits solche wissenschaftliche physikalische Untersuchungen anstellen sollte, die durch Privatpersonen oder durch die Laboratorien der höheren Unterrichtsanstalten wegen der großen erforderlichen Hilfskräfte und Hilfsmittel nicht durchgeführt werden können, andererseits Prüfungen auf allen Gebieten des technisch-physikalischen Meßwesens vornehmen und für die Festlegung der Einheiten sorgen sollte. Das Schreiben, das W. v. Siemens am 20. März 1884 an die Reichsregierung bezüglich der Gründung der Reichsanstalt richtete, ist heute so lebenswahr wie damals. Wir geben nur die beiden Sätze wieder: „Bei dem jetzt so lebhaft geführten Konkurrenzkampfe der Völker hat das Land ein entschiedenes Übergewicht, welches neue Bahnen zuerst betritt und die auf dieselben zu gründenden Industriezweige zuerst ausbildet. ... Die Begünstigung der naturwissenschaftlichen Forschung ist daher in eminentem Grade eine Förderung der materiellen Interessen des Landes!“

In den weiteren Abschnitten der Festschrift wird folgendes behandelt: Die organisatorische und bauliche Entwicklung und heutige Organisation. Das Kuratorium. Die Präsidenten. Die Prüftätigkeit und wissenschaftliche Forschung. Die Beteiligung der Reichsanstalt an Internationalen wissenschaftlichen Arbeiten und Vereinbarungen. Die verschiedenen Abteilungen der Reichsanstalt, nämlich die Präsidialabteilung, die Abteilung I für Maß und Gewicht, die Abteilung II für Elektrizität und Magnetismus, die Abteilung III für Wärme und Druck, die Abteilung IV für Optik. Ein weiterer Abschnitt enthält eine Liste der wissenschaftlichen Mitarbeiter und Gäste seit Gründung der Anstalt.

Wir wollen nur einige interessante Punkte dieser Abschnitte hervorheben: Man erfährt aus ihnen wohl zum erstenmal, daß das Kuratorium der Reichsanstalt 1935 aufgelöst wurde, und daß eine grundsätzliche Neureglung der Kuratoriumsfrage geplant, aber noch nicht durchgeführt ist. Die Präsidenten der Reichsanstalt, die in der Schrift auch im Bild wiedergegeben sind, waren bis jetzt: v. Helmholtz, Kohlrausch, Warburg, Nernst, Paschen und Stark. Die bebaute Fläche der Reichsanstalt ist seit 1934 durch Neubauten und Pachtung von Gebäuden von 12000 m² auf etwa 25000 m² gestiegen. In den neuen Räumen wurden unter anderem untergebracht: Akustische Laboratorien, Röntgen-Laboratorien, Feinmechanische Laboratorien, Hochfrequenz-Laboratorien, Laboratorien für Zeit- und Frequenzmessung, Räume für Gasmesser-Untersuchungen, Laboratorien für verkehrstechnische Lichtmessungen, für Rückstrahlprüfung und Schweltechnik. Geplant ist der Bau eines Hochspannungsinstitutes.

Von den bedeutenden verstorbenen Mitgliedern, die die Reichsanstalt aufzuweisen hat, sind W. Jäger, E. Gumlich, L. Holborn und O. Lummer durch Abdruck ihrer Bildnisse hervorgehoben. Ihre Leistungen beziehen sich insbesondere auf die Festlegung der elektrischen Normale, die Schaffung neuer technisch wichtiger magnetischer Materialien, die Festlegung der Temperaturskala, insbesondere der Strahlungsskala. Aber noch mehr große Männer, die nicht mehr leben, hat die Reichsanstalt aufzuweisen gehabt. Es sei z. B. an W. Wien erinnert.

Auffällig ist, daß viele Forscher die Reichsanstalt zum großen Nachteil für sie nach vieljähriger Tätigkeit verlassen haben, um einen Ruf an eine Universität oder Hochschule anzunehmen, so z. B. Lummer, Orlich, W. Wien, Bothe, Diesselhorst, Geiger, Grüneisen, Güntherschulze, Kurlbaum, Noddack, Rogowski, Schering. Ihre Leistungen lagen teilweise nicht nur auf meßtechnischem Gebiet, sondern auch auf dem Gebiet grundlegender Forschung. Unwillkürlich wird der Wunsch wach, daß künftig wirksame Mittel und Wege gefunden werden möchten, hervorragende Forscher dauernd an der Reichsanstalt zu halten.

Es sei nicht verschwiegen, daß der Referent nicht allen Auffassungen und Urteilen der verschiedenen Bearbeiter der Festschrift zustimmen kann. Sicher werden z. B. die Zeilen: „Die Fachwelt, z. B. Planck, bezweifelte zuerst die Richtigkeit der Lummerschen Messungen, befangen von theoretischen Vorurteilen, aber schließlich hat in dem Kampf um die schwarze, besonders um die richtige, d. h. die die Tatsachen wiedergebende Energieverteilungsfunktion, die Reichsanstalt gesiegt," bei fast allen Lesern ein Staunen hervorrufen: Fußend auf der klassischen Theorie mußte allerdings Planck, ohne „befangen" zu sein, zunächst die ihr widersprechenden Lummerschen Messungen anzweifeln, und daß Planck dann aus den Messungen Lummers und anderer seine fundamentale Strahlungsformel durch Einführung des elementaren Wirkungsquantums, des Grundsteins der Quantenphysik, ableitete, ist eine Großtat, die die ganze physikalische Welt bewundert, und die wohl an der zitierten Stelle hätte hervorgehoben werden können, sofern Planck überhaupt erwähnt wurde.

Solche Stellen beeinträchtigen aber wenig den großen Wert der Festschrift, deren Lektüre nicht nur dem Fachmann, sondern auch dem Laien warm empfohlen werden kann. *W. Meißner.*

C. J. van Nieuwenburg, W. Böttger, F. Feigl, A. S. Komarowsky und N. Strafford, Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse. Erster Bericht der „Internationalen Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien" der „Union international de Chimie", Paris. — Englisch, deutsch und französisch. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938. XXIV, 409 S. 34.—RM., Lw. 36.— RM.

Die Kommission, bestehend aus den genannten Autoren, übernahm die Aufgabe, über die zahlreichen neueren, in der Literatur zerstreuten, großenteils organischen Reagenzien in Zeitintervallen „kritische Berichte" herauszugeben. Als erstes Werk im Plane sind die vorliegenden Tabellen erschienen, deren Ausarbeitung erst die „Richtlinien für eine vollkommene Lösung der Aufgabe' ergeben soll. Damit erklären die Autoren die Art ihres ersten Berichtes, der ohne Betonung der Kritik eine Zusammenstellung der von 1910 bis 1936 aufgefundenen oder neu untersuchten Reagenzien bringt. Mit großem Arbeitsaufwand ist ein erstaunliches

Material analytischer Daten, etwa 2000 Reaktionen und Reagenzien umfassend, gesammelt, geordnet und in einen Rahmen gebracht worden.

Der Stoff ist im Hauptteil nach den nachzuweisenden Kationen und Anionen geordnet, anschließende alphabetische Register erlauben, die einzelnen Reagenzien aufzufinden. Die Tabellen bringen in sieben Spalten: Das anorganische Ion, das Reagens (in drei Sprachen), die chemische Formel des letzteren, den Reaktionstypus (z. B. Fällung), Ausführungsart (Proberohr oder dergleichen) sowie Reaktionserscheinung, Empfindlichkeit und Bemerkungen über ähnliche Reaktionen, Störungen und Brauchbarkeit. Es bildet eine Eigenart des Werkes, daß diese Angaben nicht in Worten, sondern mit feststehenden Abkürzungen, Zahlen und Symbolen zum Ausdruck gebracht werden. Für den Zweck sind rund hundert, im allgemeinen leicht merkbare Zeichen eingeführt. Mit dieser Einführung konnten die äußerst zahlreichen Daten, zumal unter Umgehung eines dreisprachigen Textes, auf den erstrebten geringen Raum zusammengepreßt werden.

Das Opfer, das der Beschränkung gebracht wurde, ist nicht gering. Das Lesen ist für den weniger Eingeführten immerhin erschwert, und besonders mußte auf die Nuancierungsmöglichkeit der Sprache verzichtet werden. Indessen wollen die Tabellen keine Arbeitsanleitungen bieten, sondern dem Fachmann ermöglichen, sich über die bekannten Reagenzien und ihr wesentliches Verhalten zu unterrichten und die zugehörigen Abhandlungen oder Vorschriften in den Zeitschriften und Büchern aufzufinden. Auch der fernerstehende Chemiker wird die Möglichkeit, sich einen Einblick in die Mannigfaltigkeit des Gebietes zu verschaffen, dankbar begrüßen. Ohne Zweifel kann dem Werke, auch abgesehen von den wichtigen weiteren Aufgaben der Kommission, schon an sich eine volle Existenzberechtigung zuerkannt werden. *J. Lindner.*

Jahrbuch des Deutschen Chemiewerkers 1939. Berlin: Verlag der Deutschen Arbeitsfront G. m. b. H. 1938. 236 S. Mit vielen Abbildungen im Text. Geb. —.90 RM.

Das Jahrbuch, das nun zum zweiten Male in die chemischen Betriebe hinausgeht, will der beruflichen Weiterbildung des einzelnen dienen, indem es über Gegenwartsprobleme insbesondere unserer deutschen Chemie Auskunft gibt; es will bei der Arbeit und im Betrieb Berater sein und Verständnis für die geschichtliche Entwicklung der Chemie und für die Bedeutung ihrer gegenwärtigen politischen Aufgaben erwecken. Das bei seinem reichen Inhalt überraschend billige Büchlein ist mindestens mit der gleichen Sorgfalt und Liebe wie im vorigen Jahre ausgestattet. *O. Reitz.*

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. III. Vj. 38. 1200.